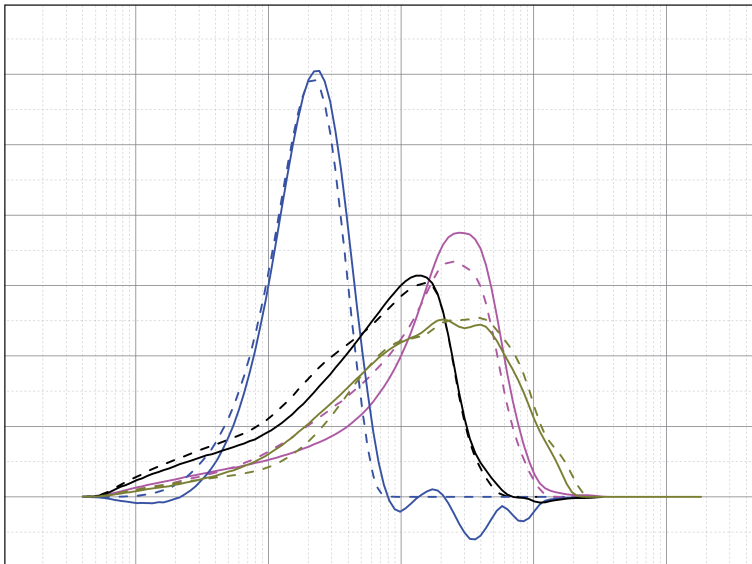


Dissertation

Untersuchung der inneren Kornverteilung von (Multi)-Kompositzementen



Johannes Otto Unseld

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
TU Clausthal

2020

„Untersuchung der inneren Kornverteilung von (Multi)-Kompositzementen“

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Johannes Otto Unseld

aus Ochsenhausen

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

17.10.2019

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available by Internet at <http://dnb.dnb.de>.

Zugl.: Clausthal, Technische Uni., Diss., 2020

„Dissertation Technische Universität Clausthal“

Dekan:

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. rer. nat. Winfried Daum

Betreuer:

Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig

D 104

© Oberharzer Druckerei Fischer & Thielbar GmbH

Alte Fuhrherrenstraße 5 · 38678 Clausthal-Zellerfeld · www.oberharzer-druckerei.de

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches, oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

This document is protected by copyright law.

No part of this document may be reproduced in any form by any means without prior written authorization of the publisher.

1. Auflage 2020

Printed in Germany: Oberharzer Druckerei

ISBN 978-3-948171-03-2

Vorwort

Die nötige Finanzierung zur Durchführung dieses Forschungsvorhabens wurde von der AiF ermöglicht. Für diese Förderung bedanke ich mich von ganzem Herzen.

Während der Antragsphase des AiF Vorhabens wurde ich von der Dres. Edith und Klaus Dyckerhoff Stiftung durch eine sechsmonatige Übergangsfinanzierung unterstützt, sowie durch Industriepartner in entsprechenden Forschungsprojekten, hierfür meinen Dank.

Als übergeordneter Stelle im AiF-Projekt möchte ich dem VDZ, im besonderen Herrn Dr. Rickert und Frau Runge danken.

Weiterhin möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Albrecht Wolter danken, der mir in diesem Projekt weitgehend freie Hand gelassen hat und mir so ein nahezu grenzenloses Vertrauen entgegengebracht hat.

Für das Lektorat kann ich mich wahrlich glücklich schätzen, einen so renommierten Zweitgutachter wie Prof. Dr. Ing. Horst-Michael Ludwig gewonnen zu haben.

Den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern meines Instituts danke ich für zahllose Diskussionen und Erfahrungen, an denen ich im Verlauf der Jahre weiter wachsen durfte. Namentlich zu erwähnen sind, Frau Lüer, Herr Rust, Herr Zellmann, Herr Schaaf, Frau Bringe-Schubert, Frau Ohlendorf, Frau Dr. Eichhorn, Frau Behfeld, Frau Bieling, Frau Bruns, Frau Krause, Frau Dr. Heidmann-Ruhz, Frau Uhlenbrock, Herr Bauer, Herr Dr. Scholten, Herr Dr. Bohne, Herr Schöbel und Herr Elsner sowie allen Hiwi-Kräften, die in den Jahren für mich tätig waren, im Besonderen Rouven Bensemann, Annika Blum, Mustafa Mohamed, Phillip Tüchel, Claudia Adolfs und Nazan Essiz.

Den Lektoren dieser Arbeit, Herrn Bohne, Herrn Bauer, Herrn Scholten, Herrn Schöbel, Frau Blum, Frau Dr. Eichhorn und Frau Uhlenbrock dank ich ganz herzlich.

Gewidmet meinen Kindern

Kurzdarstellung

Ziel dieser Arbeit war es, zwei Methoden zur Untersuchung der „inneren“ Kornverteilung von gemeinsam vermahlenden Hauptbestandteilen in Zement analysierbar zu machen. Die innere Kornverteilung beschreibt hierbei die Einzelkornverteilungen von Hauptbestandteilen, die so bislang nicht nachträglich erfasst werden konnten. Dabei lag das Augenmerk auf der Analysierbarkeit solcher Zemente, die nach der neuen [DIN EN 197-1:2014] erlaubt sind, im Besonderen Zemente, die in Deutschland produziert werden.

Aufbauend auf die bisherigen Ergebnisse soll eine „Labormethode“ entwickelt werden, die mit hoher Genauigkeit die Einzelkornverteilungen wiedergeben kann. Hier konnten mehrere Trennungsgänge entwickelt werden, mit deren Hilfe rund 95 % der in Deutschland produzierten Zemente nachträglich analysiert werden können. Dabei werden die einzelnen Hauptbestandteile der Zemente separat und deren jeweilige Kornverteilung als Differenz der Residualverteilungen ermittelt.

Da die Labormethode ein sehr kosten- und zeitintensives Verfahren ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine „Werksmethode“ entwickelt, welche durch Kombination zementwerksseitig vorhandener Analysetechnik und eines erstmals in der Zementtechnologie eingesetzten Hochleistungssichters, eine vollständige Analyse der inneren Kornverteilung bei der Herstellung von (Multi)-Kompositzementen in einer Stunde ermöglichen soll.

Bei der Werksmethode wird zunächst ein Zement in einzelne Korngrößenbereiche gesichtet, um anschließend eine Analyse per Rietveld o. ä. zur Bestimmung der enthaltenen Phasen durchzuführen. Es sollte ein Aufbau resultieren, der in die laufenden Prozesse eines Zementwerkes integriert werden kann, um möglichst schnell Ergebnisse zur aktuellen Produktion zu liefern. Der hierfür verwendete „Elbow-Jet“ Sichter der Firma Matsubo (Japan) vereint Trennschärfe und Geschwindigkeit in Kombination mit einer leichten Reinigung und damit verbundenen schnellen Wiedereinsetzbarkeit.

Durch eine gegenseitige Validierung der Methoden konnten die wichtigsten Parameter wiedergefunden werden.

Inhaltsverzeichnis

1.	Motivation	1
2.	Einleitung	6
2.1	Zemente	6
2.2	Gemeinsame Vermahlung	15
2.3	Substitutionsgrad	16
3.	Geräte und Methoden	19
3.1	Korngrößenverteilung	19
3.1.1	Lasergranulometrie	20
3.2	Röntgenographische Untersuchungen	22
3.2.1	Röntgendiffraktometrie	23
3.2.2	Rietveld-Verfeinerung	24
3.2.3	Röntgenfluoreszenzanalyse	25
3.3	Heliumpyknometrie	27
3.4	Ellbow-Jet Siehter	29
3.5	Vakuumofen	32
3.6	TG /DTA	34
3.7	Nasschemische Trennung	35
4.	Experimentalteil	37
4.1	Heterogenität	37
4.2	Benötigte Temperatur für die schnelle Entsäuerung von Kalkstein im Feinvakuum	38
4.3	Die Trennungsgänge	42
4.3.1	Rückwärtige Berechnung der Hauptbestandteile	43
4.3.2	Filterpapier	50

4.3.3	Verwendete Hauptbestandteile	51
4.3.4	Silicastaub (D)	73
4.3.5	Steinkohlenflugasche (V)	75
4.3.6	Natürliche Puzzolane	83
4.3.7	Getemperte Puzzolane	90
4.3.8	Übersicht der erstellten Trennungsgänge	97
4.3.9	Gebrannter Ölschiefer	100
4.4	Industrielle Zemente	100
4.4.1	Werk 1	101
4.4.2	Werk 2	104
4.4.3	Werk 3	109
4.4.4	Laserbeugung und deren Grenzen	111
4.5	Werksmethode	115
4.5.1	Der Siebter EJ-L3	116
4.5.1	Analyse der Zemente mittels Röntgendiffraktometrie / Rietveld-Verfeinerung	122
4.5.2	Ergebnis der Zementanalysen	123
4.5.3	Andere Auswerteverfahren	132
4.6	Validierung der Methoden	134
5.	Zusammenfassung	139
6.	Ausblick	141
7.	Abkürzungsverzeichnis	142
8.	Veröffentlichungen zu dieser Arbeit	143
9.	Literatur	144
	Abbildungsverzeichnis	151

1. Motivation

Schon seit 1880, einige Jahrzehnte nach dem Beginn der industriellen Portlandzementherstellung (1843), werden substituierte Zemente hergestellt [VDZ08]. Während damals hauptsächlich Hochofenschlacke (S) beigemischt wurde, ist heute ein breites Feld an Klinkersubstituten nach der Europäischen Norm 197-1 [DIN EN 197-1] zulässig.

Neben Klinker (K) und der bereits erwähnten granulierten Hochofenschlacke (Hüttensand), die nach der Norm mit einem S abgekürzt wird, darf auch Silicastaub (D), Steinkohlenflugasche (V), Braunkohlenflugasche (W) und gebrannter Ölschiefer (T) im Zement eingesetzt werden. Außerdem finden auch natürliche Puzzolane (P), in Deutschland überwiegend rheinischer Trass, selten auch bayrischer Trass und getemperte Puzzolane (Q), hierzulande meist nur Phonolithmehl, im Zement Anwendung. Mit Kalksteinmehl (LL/L je nach Methylen-Blau-Test) darf auch ein Inertstoff als Klinkersubstitut eingesetzt werden. [DIN EN 197-1].

Da es in der Vergangenheit vermehrt zu nicht genau

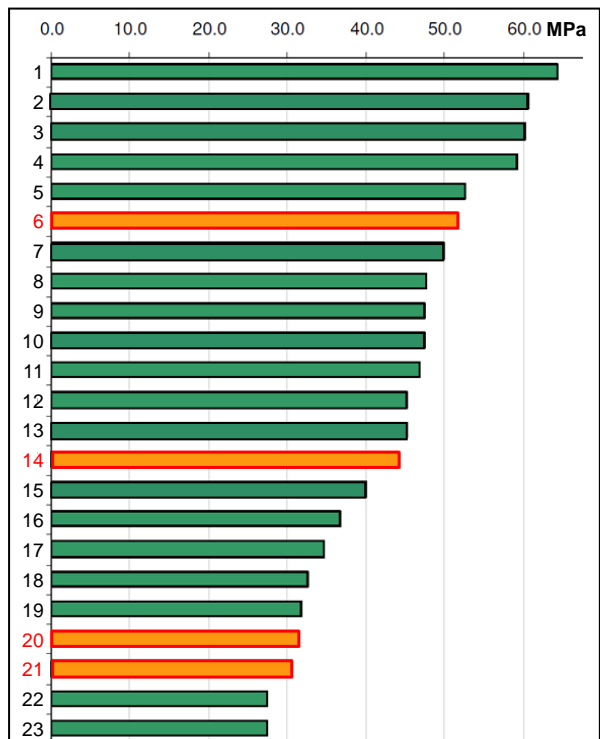


Abbildung 1: -28-d-Druckfestigkeit
(Zusammensetzung von 6-14-20-21 ist nahezu gleich)
nach [Wol12]

bestimmbaren Festigkeitsverlusten, besonders im Bereich Frühfestigkeit kam, werden hochsubstituierte Zemente in der Herstellung bislang eher gemieden.

Die Normung der Normalzemente lässt in der aktuell als Entwurfsfassung vorliegenden [DIN EN 197-1:2014] immer höher substituierte Zemente zu.

So zeigten Versuche (Abbildung 1), dass eine hohe Substitution, insbesondere mit Hüttensand (S) und Kalksteinmehl (L/LL), sowohl eine sehr gute Druckfestigkeit, als auch eine nicht mehr normgerechte Druckfestigkeit aufweisen kann. Die in Abbildung 1 orange dargestellten Proben haben eine nahezu gleiche Zusammensetzung, unterscheiden sich jedoch in der 28-tägigen Festigkeit (28d) an Mörtelprismen um bis zu 20 MPa [Wol12].

Die gezeigten Unterschiede der Zemente sind wie folgt zu erklären. Während bei Probe 6 und 14 auf eine gemeinsame Vermahlung verzichtet wurde, die Hauptbestandteile folglich in nahezu optimale Korngrößen aufgemahlen wurden, sind die Proben 20 und 21 durch gemeinsame Vermahlung entstanden.

Einerseits wurde auf die Optimierung des Kalksteinmehls geachtet, andererseits aber auch auf die richtige Vermahlung des Hüttensands, um höchstmögliche Festigkeiten zu erreichen. Eine exakte Vermahlung des Hüttensands, in diesem Falle getrennt, verbessert in Verbindung mit optimierten Kalksteinfractionen die Festigkeit von knapp über 30 MPa auf einen Wert von über 50 MPa. Dies ist auch das Ergebnis einer Untersuchung von Zhu et al. [Zhu12], die einen deutlichen Festigkeitszuwachs belegten, wenn ein Teil des Hüttensands sehr fein vermahlen wurde. Andere Untersuchungen mit Flugasche- und flugasche/kalksteinmehlhaltigen Zementen kamen ebenfalls zu diesem Ergebnis [Ben99], [Wee11].

Dies wirft die Frage auf, wie vertrauenswürdig ein Zement ist, bei dem nicht bekannt ist, ob er durch gemeinsame oder getrennte Vermahlung entstanden ist? Die Problematik liegt in der fehlenden Analysierbarkeit und Bewertbarkeit von Zementen hinsichtlich ihrer „inneren“ Kornverteilung, sprich der jeweiligen Korngrößenverteilung eines jeden Hauptbestandteils.

Dabei ist die Frage nach der Dauerhaftigkeit solcher Zemente und vor allem deren Betone mindestens genauso interessant wie die innere Kornverteilung an sich. So zeigten Müller und Severins [Mül07] am Beispiel von flugaschehaltigen Zementen, dass eine Substitution mit bis zu 35 Gew.-% kieselensäurereicher Flugasche alle Expositionsklassen für Chlorid und Carbonatisierung erfüllen können.

In einem weiteren IGF Forschungsvorhaben [AiF 17853 BG] zeigte Severins, dass Zemente mit kieselensäurereicher Flugasche, Hüttensand und Kalksteinmehl auch bei hohen Substitutionsraten alle Dauerhaftigkeitskriterien erfüllen können, wenn auf „granulometrisch optimierte“ Zemente geachtet wird.

Die Dauerhaftigkeit stellt ein wichtiges Kriterium auch in Hinsicht auf die innere Kornverteilung dar.

Es ist aber nicht Gegenstand dieser Arbeit, die Dauerhaftigkeit solcher hochsubstituierter Zemente zu untersuchen, sondern eine Analyseverfahren für solche Zemente zu entwickeln.

Zukünftig werden substituierte und hochsubstituierte Zemente eine immer größere Rolle auf dem europäischen Zementmarkt spielen, da nur sie die geforderten CO₂-Reduzierungen zukünftig erfüllen können. Diese Aussage ist damit begründbar, dass sowohl der Ofenprozess als auch der Einsatz von Sekundärbrennstoffen bereits ein Optimum erreicht hat, von dem aus eine weitere CO₂-Einsparung durch Verbesserung des Prozesses schwierig wird. Deutlich wird dies in [VDZ18], indem in den Jahren 2008 - 2015 die CO₂-Emission je Tonne Zement nahezu konstant geblieben ist.

Es stellt sich also die Frage, wie die deutsche Zementindustrie die kommenden Herausforderungen bewältigen kann.

Zu diesen Herausforderungen zählen die neu aufgelegte TA Luft-Verordnung [TA Luft16], die für eine stärkere Beschränkung von umweltgefährdenden Stoffen wie NO₂, NH₃ (SNCR-Anlagen), und Schwermetalle (Quecksilber und Thallium) im Abgas der Werke sorgt. Ein großer Teil dieser Stoffe wird über die Ausgangsstoffe (Edukte) in den Brennprozess eingetragen und ist somit nicht zu vermeiden. Hier kann nur durch eine stärkere Substitution des Klinkers der Ausstoß pro Tonne Zement, nicht aber die Belastung pro Tonne Klinker, reduziert werden, ohne dass

die Zementhersteller große und teure Umbaumaßnahmen an Ihren bestehenden Ofenlinien installieren.

Weiterhin wird politisch der Kohleausstieg in der Stromversorgung forciert, womit zwei der aktuell acht zugelassenen Hauptbestandteile in den kommenden Jahren wegfallen würden. Da Braunkohlenflugasche bislang noch nicht in größerem Maße in der Zementherstellung eingesetzt wird, wäre ein Ausstieg aus der Steinkohle daher als schwerwiegender zu betrachten. Nach aktuellen Zahlen werden zurzeit rund 283.000 Tonnen Steinkohlenflugasche zu flugaschehaltigen Zementen im Jahr in Deutschland gemäß [ZuD16] verarbeitet. Ganz überwiegend wird Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff bei der Herstellung von Beton zugemischt, wobei sich die Frage stellt, ob die Flugasche dort oder im Zement ökologisch sinnvollere Verwendung finden kann.

Ein weiterer Unsicherheitsfaktor ist die EEG-Umlage beim Strom selbst, bei der nicht von einer dauerhaften Lösung ausgegangen werden kann, sodass die Zementwerke sich in Zukunft auf steigende Strompreise einstellen sollten.

Auch beim Substitutionsgrad selbst konnte in den Jahren 2008 - 2016 kein Fortschritt erzielt werden, unter anderem wegen der nicht möglichen nachträglichen Analysierbarkeit der Zemente im Schadensfall und der überproportional fallenden Druckfestigkeit, besonders zu frühen Prüfterminen. Die in der Entwurfsphase stehenden Änderungen der [DIN EN 197-1:2014] ließe neue höhersubstituierte Zemente zu, die in Deutschland momentan noch nicht eingeführt sind.

Somit stagniert der CO₂-Ausstoß, was angesichts der weiteren CO₂-Zertifikatsverknappung, die durch die EU 2016 beschlossen wurde [BDI16], und der damit verbundenen steigenden Kosten für die Zementwerksbetreiber abschließend die Frage aufwirft, wie lange unter den gegebenen Bedingungen Zement in Deutschland (und Europa) zukünftig noch lohnend produziert werden kann.

Durch die Kenntnis der inneren Kornverteilung können neue Zemente mit optimierter innerer Kornverteilung produziert werden. Dadurch kann sich die Druckfestigkeit, wie in Abb. 1 gezeigt, deutlich verbessern. So können Zemente

mit gleicher Festigkeitsentwicklung wie heute, jedoch stark erhöhter Klinker-Substitutionsrate hergestellt werden, wodurch z. B. auch die in der [DIN EN 197-1] beschriebenen Kompositzemente (CEM VI) Verwendung finden würden. Die damit verbundene CO₂-Reduzierung könnte die Problematik der Zertifikatsverknappung über Jahre hinweg lösen. Durch die gezieltere Vermahlung der Hauptbestandteile, die nicht gezwungenermaßen einzeln geschehen muss (teilweise gemeinsame Vermahlung), könnte bezogen auf die Leistungsfähigkeit der Zemente eine große Menge elektrischer Mahlenergie eingespart werden. Diese Einsparung ergibt sich aus der bislang unsinnig feinen Vermahlung von Kalksteinmehl als Hauptbestandteil, um gleichzeitig den Klinker feinst zu mahlen. Dies geschieht zur gesteigerten Ausnutzung des Festigkeitspotentials, das der Klinker nur bei feiner Vermahlung erbringen kann.

Zudem ist, wie beschrieben, durch den diskutierten Kohleausstieg [Weh17] und die nicht zu erwartende Zunahme der Roheisenproduktion (eher im Gegenteil) in Deutschland in Zukunft mit einer Verknappung der bislang beliebten, weil festigkeitserbringenden, Substitute Hüttensand und Steinkohlenflugasche zu rechnen, sodass qualitativ mindere Substitute in höherem Umfang als bislang verwendet werden müssen, was ohne Kenntnis der inneren Kornverteilung nicht zielführend sein dürfte.

Hierzu zählen vor allem Puzzolane (P und Q), die in nahezu unerschöpflicher Menge auch in Deutschland vorhanden sind.

Ein Forschungsvorhaben mit dem Titel „Untersuchung der „inneren“ Korngrößenverteilung der in Portlandkomposit- und Kompositzementen enthaltenen Hauptbestandteile“ wurde bei der AiF als Forschungsvorhaben eingereicht und im Juni 2015 bewilligt. Das Forschungsvorhaben trägt die IGF-Fördernummer 18888 N und ist Ende Juli 2018 abgeschlossen worden.

Außer den in dieser Arbeit beschriebenen Analysemethoden standen in diesem Projekt die Überprüfung der Festigkeitsentwicklung verschiedener Zemente mit gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Hauptbestandteilsfeinheiten im Fokus. Zudem soll es Anstöße für eine Erweiterung der DIN EN 196 Normungsreihe geben. Das Forschungsvorhaben wurde zusammen mit dem VDZ gGmbH in Düsseldorf umgesetzt.

2. Einleitung

Da eine Analysemethode zur Untersuchung der inneren Kornverteilung für substituierte Zemente bisher fehlt, stellt sich die Frage, warum nicht alle Zemente durch getrennte Vermahlung aller Bestandteile und anschließendes Mischen dieser hergestellt werden. Dann wäre die Kenntnis der inneren Kornverteilung sichergestellt. Wenn man z. B. annimmt, dass die Produktpalette eines typischen Zementwerkes zwei CEM I Zemente sowie drei hüttensandhaltige Zemente (CEM II/A,B-S und -M und CEM III) sowie drei kalksteinmehlhaltige Zemente (CEM II/A,B-LL und -M) und einen flugaschehaltigen Zement beinhaltet, kommt man selbst bei optimaler Nutzung der einzelnen Mahlfractionen auf 7-9 Fractionen. Es müssten folglich 9 Großsilos am Standort vorhanden sein, um diese Zemente aus Einzelfractionen herstellen zu können.

Betreiber von Zementwerken wollen jedoch aus wirtschaftlicher Sicht die Silokapazität nicht unnötig erhöhen und mehr Kugelmöhlen oder andere Mahlaggregate zeitgleich betreiben. Da der Stromverbrauch eines Zementwerkes 10 % der Gesamtenergie ausmacht, jedoch rund 90 % der Energiekosten verursacht, ist dies sehr gut zu verstehen [VDZ13].

Zudem sind die Anschaffungskosten einer Kugelmühle mit drei bis zehn Mio. Euro und eines Großsilos mit ca. 2 Mio. Euro als erheblich zu betrachten [Kug17], [Sil17]. Weiterhin verursachen Möhlen einen größeren Aufwand bei Betrieb und Instandhaltung, wären aber für die getrennte Vermahlung der Hauptbestandteile noch wichtiger als weitere Silos.

2.1 Zemente

In Europa sind die Zemente nach der [DIN EN 197-1] in 35 Normalzemente unterteilt. Es ist klar geregelt wieviel von welchem Hauptbestandteil ein Zement enthalten darf. Was jedoch nicht klar geregelt ist, ist die chemische Zusammensetzung der Hauptbestandteile an sich. So gibt es zwar für einzelne Verbindungen klare Grenzwerte, aber ob ein Hüttensand nun 25 % oder 35 % Calciumoxid (auch in anderen Verbindungen) oder ein Puzzolan 45 % oder 89 %

SiO_2 (in Verbindungen) enthält, ist nicht geregelt. So ergeben sich für die einzelnen Hauptbestandteile Zusammensetzungsfelder, die entscheidend für die Festigkeit der Zemente sein können. Zudem erschweren sie das selektive Lösen, da die Felder teilweise sehr nah zusammen liegen, bzw. sich sogar leicht überschneiden. Diese Zusammensetzungsfelder sind in Abbildung 2 dargestellt und veranschaulichen die Problematik deutlich.

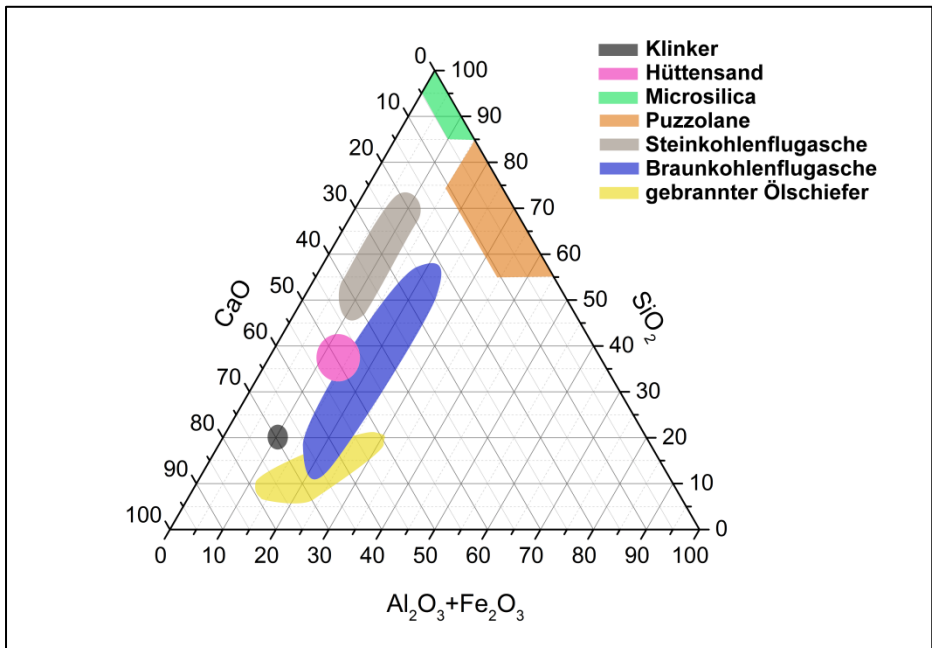


Abbildung 2: Zusammensetzung der Hauptbestandteile von Zement neben LL [Loc00],[Kru08], [Ben15]

Dabei unterscheidet man die Reaktivität der verschiedenen Hauptbestandteile in drei Klassen; hydraulisch, latent hydraulisch und puzzolanisch. Die Hauptbestandteile sind in Tabelle 1 in die verschiedenen Klassen eingeteilt. Hierbei wurde für das Kalksteinmehl auch noch die Klasse „inert“ angefügt. Wobei auch das Kalksteinmehl nach [Mat06] einen geringen Festigkeitsbeitrag erbringt, der jedoch schon mit dem Einsatz als Nebenbestandteil ausgeschöpft ist.

Tabelle 1: Hauptbestandteile nach DIN EN 197-1 nach Reaktivität geordnet

hydraulisch	Klinker (K)
	gebrannter Ölschiefer (T)
latent hydraulisch	Hüttensand (S)
	Braunkohlenflugasche (W)
puzzolanisch	Steinkohlenflugasche (V)
	getemperte und natürliche Puzzolane (P und Q)
	Silicastaub (D)
inert	Kalksteinmehl (L und LL)

Da unter der Zumahlung von anderen Hauptbestandteilen als Klinker die Festigkeit zu sinken beginnt, (wenn auch nach Hauptbestandteil unterschiedlich stark) ist die Zementindustrie in den vergangenen Jahren dazu übergegangen, den Aufmahlungsgrad der Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen drastisch zu erhöhen, um so die Festigkeitsentwicklung zu frühen Zeitpunkten zu erhöhen. Deutlich wird dies in den Abbildungen 3 - 5, in welchen nicht nur die Verschiebung von CEM I- hin zu CEM II- und CEM III-Produkten nachzuvollziehen ist, sondern auch die eben angesprochene Verschiebung von der Festigkeitsklasse 32,5 hin zur Festigkeitsklasse 42,5.

Jedoch ist diese Tendenz in den Jahren 2012 - 2015 zum Stillstand gekommen, was darauf hindeutet, dass trotz erhöhter Vermahlung der einzelnen Zemente bei steigender Substitution die geforderte (Früh)-Festigkeit nicht so einfach erzielt werden kann. Somit erfordert eine Erhöhung der Substitutionsrate zusätzliche Eingriffsmöglichkeiten (Abbildung 3 bis Abbildung 5).

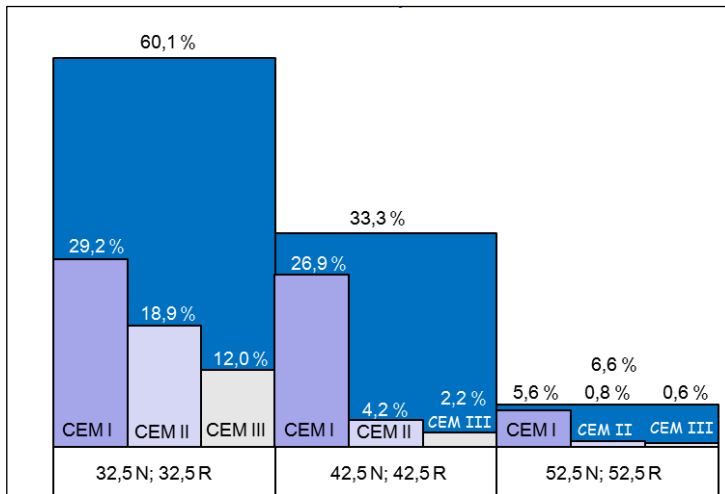


Abbildung 3: Zusammensetzung des deutschen Zementmarktes für das Jahr 2000 [Wol12]

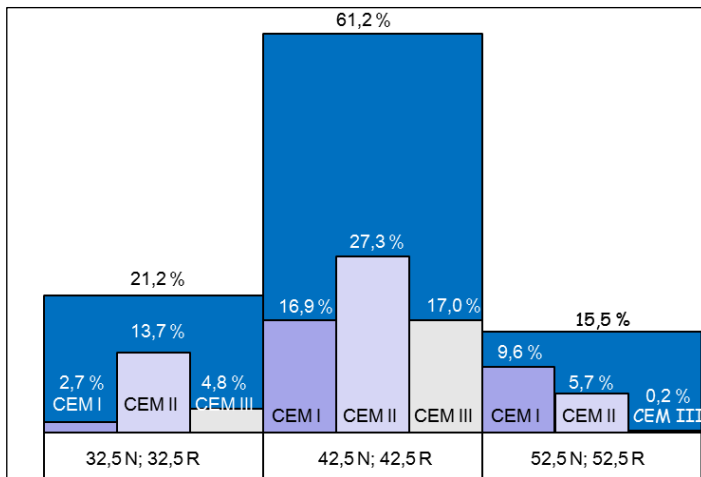


Abbildung 4: Zusammensetzung des deutschen Zementmarktes für das Jahr 2012 [Wol12]

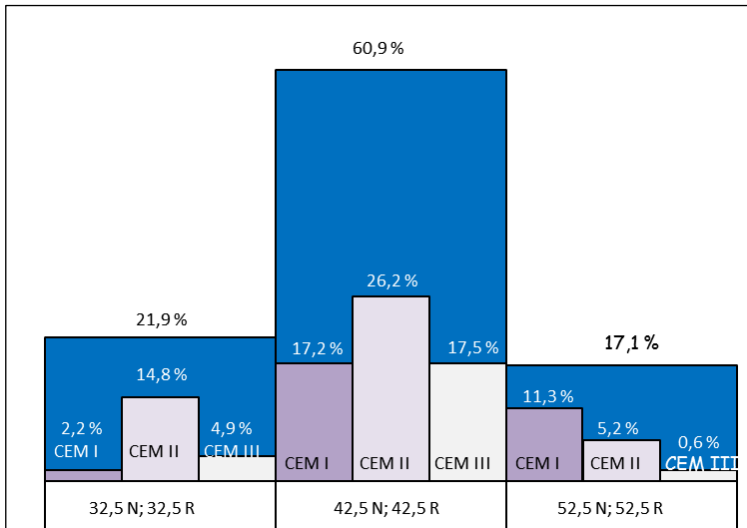


Abbildung 5: Zusammensetzung des deutschen Zementmarktes nach Zementklassen für das Jahr 2017, ermittelt aus [ZuD17]

Dies geht auch aus den neuesten Daten für die Substitutionsrate hervor [ZuD17]. So blieb in den Jahren 2006 - 2015 der Klinkerfaktor mit einem Wert von $0,74 \pm 0,01$ sehr konstant.

Doch ein gleichbleibender Klinkerfaktor und die Verschiebung hin zu höheren Festigkeitsklassen der Zemente unter Aufwendung von überproportional viel Mahlergie kann nicht als nachhaltige Lösung für hochsubstituierte Zemente angesehen werden.

Modellhaft hat Wolter [Wol18] dies am Beispiel eines CEM VI Produktes gezeigt, bei dem die innere Kornverteilung einmal für die Frühfestigkeit optimal verteilt ist, einmal so verteilt ist, dass eine bestmögliche Verarbeitbarkeit resultiert und einmal nach der Mahlbarkeit selbst verteilt ist. Da Kalksteinmehl nach Locher [Loc00] der am leichtesten zu mahlende Hauptbestandteil in Zement ist, muss dieser bei gemeinsamer Vermahlung immer im Feingut zu finden sein (Abbildung 6, oben), was jedoch sowohl für die Festigkeit, als auch für die Verarbeitbarkeit sehr ungünstig ist, da LL als Inertstoff in diesem Falle die größte Oberfläche erfährt, während der für die Festigkeit entscheidende Klinker gröber bleibt und sein volles Potential nicht ausschöpfen kann. (Siehe Abbildung 6).

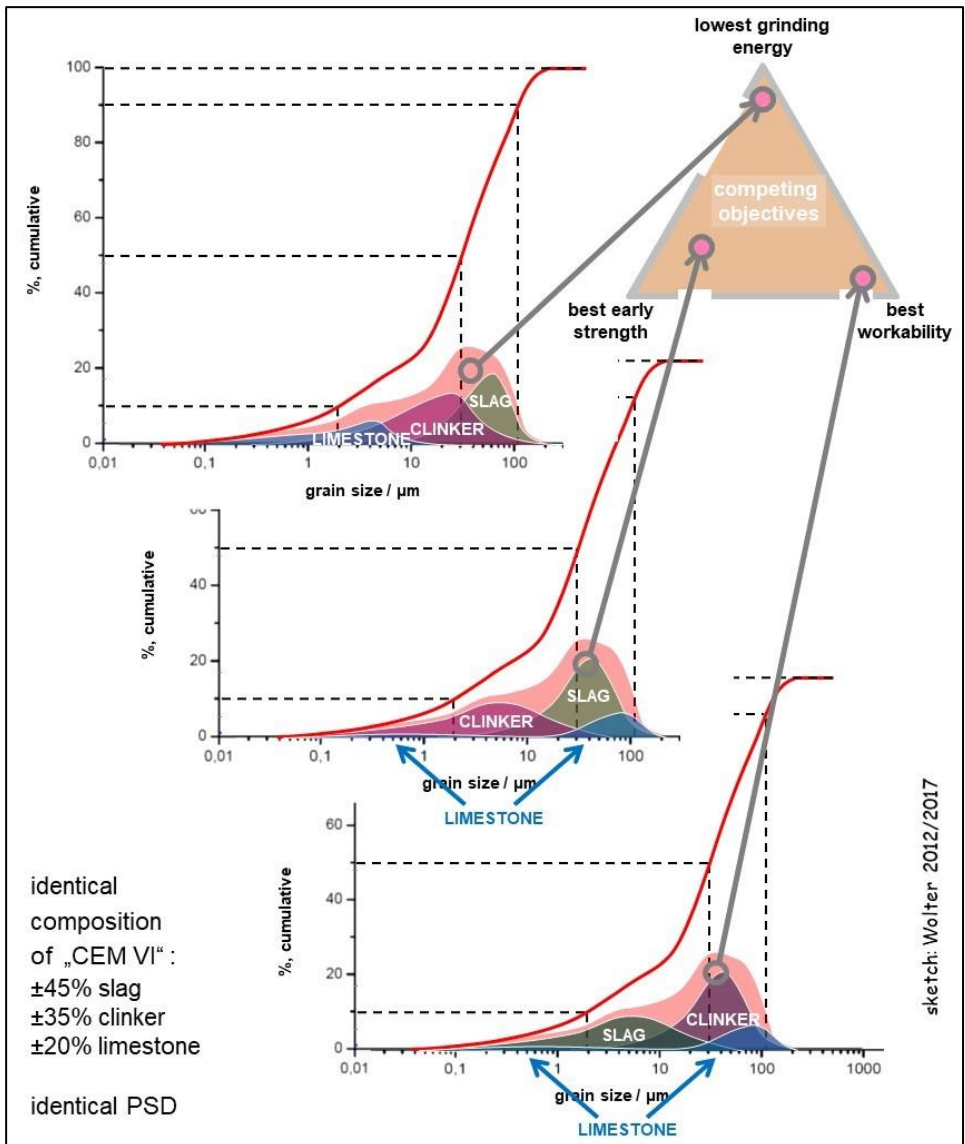


Abbildung 6: Ein CEM IV mit unterschiedlicher innerer Kornverteilung [Wol18]

Wie Wolter schon 2018 darstellte (Abbildung 6) [Wol18], kann ein hochsubstituierter Zement, in diesem Falle ein CEM VI-Produkt mit 65 Gew.-% Substitution, eine hohe innere Oberfläche für den Klinker reservieren, wenn die Hauptbestandteile getrennt vermahlen werden. Daraus würde eine hohe

Frühfestigkeit resultieren und zugleich ein verminderter Anspruch an Mahlenergie, bezogen auf die resultierende Festigkeit. Dies liegt am enthaltenen Kalksteinmehl, dass nicht überproportional fein aufgemahlen werden muss.

Da bei reinem Portlandzement die Mahlfeinheit des Materials über die Umsetzungsgeschwindigkeit und somit auch über die Frühfestigkeit entscheidet, darf davon ausgegangen werden, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit des Klinkers als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Festigkeitsreaktion anzusehen ist.

Wenn die Lösereaktion folglich an der Festkörperoberfläche stattfindet resultiert daraus, dass die Reaktion abhängig von der Oberflächengröße ist.

Herleiten lässt sich dieser Zusammenhang in vereinfachter Form aus der kinetischen Geschwindigkeitsgleichung (Formel 1).

$$v = k_A \cdot c(A) \quad (1)$$

v : Reaktionsgeschwindigkeit [mol/L*s]

k_A : Geschwindigkeitskoeffizient von A [1/L*s]

$c(A)$: Stoffmengenkonzentration von A [mol]

Nun beinhaltet diese Formel eine Angabe für die Konzentration an Stoff A. In unserem Beispiel handelt es sich hierbei um Klinker, Hüttensand und Kalksteinmehl, es müssen folglich drei Hauptbestandteile berücksichtigt werden. Da diese Stoffe in fester Form zugegeben werden, könnte man als Konzentration auch die für das Wasser zugängliche Oberfläche ansehen. Diese Annahme lässt sich mit der Gleichung für die Löslichkeit und der kinetischen Geschwindigkeitsgleichung belegen.

Betrachten wir zunächst den Fall mit der Löslichkeitsgleichung. Bei diesem berücksichtigen wir unser Beispiel. Das heißt, es wird ein festes Partikel gelöst und anschließend die herausgelösten Ionen wieder abgeschieden, erhält man Formel 2. Dabei gilt für $v_{\text{Auflösung}}$ und $v_{\text{Abscheidung}}$ die in Formel 3 und 4 dargestellten Zusammenhänge.

$$K_L = \frac{v_{\text{Auflösung}}}{v_{\text{Abscheidung}}} \quad (2)$$

mit $v_{\text{Auflösung}} = k_A \cdot A_A \quad (3)$

und $v_{\text{Abscheidung}} = k_A \cdot c_A \quad (4)$

K_L : Löslichkeitskonstante

A_A : Oberfläche der Spezies A [m²]

Diese Formeln können nun so umgestellt werden, dass eine Proportionalität von Oberfläche und Konzentration zur Löslichkeitskonstante besteht Formel 5.

$$K_L = \frac{v_{\text{Auflösung}}}{v_{\text{Abscheidung}}} \propto \frac{A_A}{c(A)} \quad (5)$$

Da die benötigte Konzentration an Ionen zur Abscheidung immer gleich groß bleibt ($c(A) = \text{konst.}$), ist die Geschwindigkeit der Löslichkeit direkt proportional zur Oberfläche A_A .

Somit ergibt sich für unser Beispiel die Umsetzungsgeschwindigkeit, aus der die Frühfestigkeit zwingend hervorgeht (Gleichung 6).

$$v = k_K \cdot A_K + k_S \cdot A_S + k_{LL} \cdot A_{LL} \quad (6)$$

Bei einer gegebenen Gesamtkornverteilung (Abbildung 6, rosa Hintergrundkurven) kann die Geschwindigkeit v dieser Gleichung signifikant erhöht werden, wenn dem Term in Formel 6 mit dem höchsten Wert für k auch die größte Oberfläche A zu reservieren.

Da Klinker die reaktivste Spezies ist, muss dieser die höchste Oberfläche erhalten, um v zu maximieren. Kalksteinmehl als Inertstoff ist demnach die geringste Oberfläche zu gewähren.

Dabei vernachlässigen diese Formeln die Tatsache, dass es sich bei der Umsetzung von Zement zu den Hydratphasen um eine viel komplexere Reaktion handelt, als hier angenommen.

Jedoch ist festzuhalten, dass besonders zu frühen Zeiten die Konzentration an verfügbarem, sprich gelöstem Material klein ist und somit als Vereinfachung in diesem Falle hinreichend zur Erklärung der beobachteten Effekte dient. Das System verhält sich aufgrund der Tatsache, dass die Lösegeschwindigkeit des Zementes als geschwindigkeitsbestimmender Schritt auftritt, wie ein hier beschriebenes System.

Somit geht die spezifische Oberfläche der Hauptbestandteile multiplikativ in die Formel ein. Eine Erhöhung des Blainewertes [DIN 66126] der Klinkerfraktion von ca. 4.000 Blaine auf ca. 8.000 bis 10.000 Blaine (Abbildung 6) hätte folglich rein theoretisch eine Verdopplung der Frühfestigkeit zur Folge. Dies entspricht in etwa den empirisch beobachteten Werten. Natürlich haben auch andere Faktoren wie der W/Z-Wert, die Agglomerationsneigung oder die Menge an Sulfatträger, Auswirkungen auf die Festigkeitsentwicklung. Da diese jedoch nicht durch die hier betrachtete Kornverteilung beeinflusst werden, sollen sie an dieser Stelle vernachlässigt werden.

2.2 Gemeinsame Vermahlung

Es stellt sich die Frage, wie mit gemeinsamer Vermahlung trotzdem ein hoher Festigkeitswert erzielt werden kann.

Wie bereits erwähnt, ist ein Ausbau von Mühlen und Silokapazitäten oft nicht wirtschaftlich, sodass als Alternative weiterhin nur die gemeinsame Vermahlung bleibt.

Die Mahlbarkeiten der einzelnen Stoffe sind bekannt und in [Loc00] beschrieben. In Abbildung 7 sind die Mahlbarkeiten beispielhaft dargestellt.

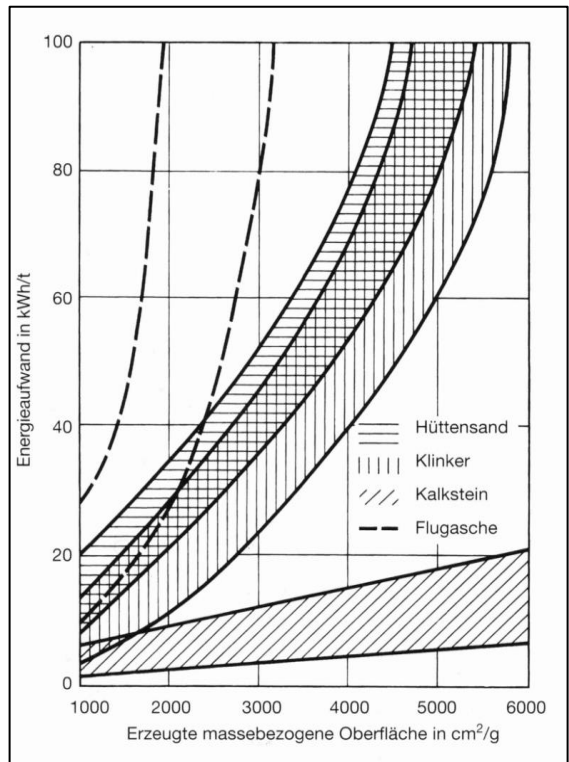


Abbildung 7: Mahlbarkeit der Zementhauptbestandteile nach [Loc00]

Vergleicht man nun die Mahlbarkeiten von

Hüttensand und Kalksteinmehl, ist es nicht verwunderlich, warum ein gemeinsam vermahlener CEM II/B M (S-LL) oder ein CEM VI aufgrund der Mahlbarkeit der einzelnen Hauptbestandteile (Abbildung 7) bei gemeinsamer Vermahlung eine suboptimale Festigkeitsentwicklung aufweist. Bei diesen Zementen sollte der Hüttensand mit dem Klinker ins Feingut und das Kalksteinmehl als Inertstoff in die Grobfraktionen gelangen.

Als kostengünstige Lösung kann ein solcher Zement mit zwei Mahlaggregaten hergestellt werden. Ein großes Aggregat (bisherige Kugelmühle), sowie ein kostengünstiges kleines Mahlaggregat (beliebige Mühle), auf der das

Kalksteinmehl (oder zumindest ein Teil) auf die gewünschte Korngröße, ohne viel Mahlernergie zu verbrauchen, aufgemahlen werden kann.

Da eine zu hohe Substitution mit Kalksteinmehl in der Vergangenheit zu Problemen mit dem Frostwiderstand geführt hat [Tsi00], [Spr91], muss an dieser Stelle von einer hohen Substitution mit grobem Kalksteinmehl abgeraten werden.

Zukünftig ergibt sich die Problematik, dass Hauptbestandteile wie Hüttensand und Steinkohlen- und Braunkohlenflugasche voraussichtlich nicht mehr verfügbar sein werden. Eine aktuelle Studie des Umweltbundesamtes [Gün17] zeigt, dass bis im Jahr 2050 die gesamte Menge an Roheisen und Rohstahl in Deutschland durch Direktreduktion gewonnen werden soll, teils aus Schrott, teils aus Eisenerz. Dies hätte zur Folge, dass kein Roheisen durch den Hochofenprozess hergestellt werden würde, was einen 100 %-igen Ausfall an Hüttensand zur Folge hätte.

Flugaschen werden nach derzeitigem Stand durch einen Beschluss der von der Regierung eingesetzten Kohlekommission bis spätestens Ende 2038 nicht mehr verfügbar sein, da zu diesem Zeitpunkt die Stromgewinnung aus Kohle nicht mehr erlaubt sein wird.

So bleiben an Hauptbestandteilen mit nahezu unerschöpflichem Vorkommen nur das Kalksteinmehl und die Puzzolane, wobei hier die natürlichen Puzzolane, u.a. rheinischer Trass, genannt werden sollen.

2.3 Substitutionsgrad

Ein weiterer Faktor ist der Substitutionsgrad an sich. So zeigten Scholten und Bohne [Sch12] im Gegensatz zu [El185], dass es bei einer Substitution mit Kalksteinmehl als Inertstoff nicht unbedingt zu einer überdurchschnittlichen Verschlechterung unterhalb der Verdünnungslinie kommen muss.

Bohne und Scholten optimierten die Zemente dahingehend, dass das enthaltene Kalksteinmehl grob vorlag, der Klinker jedoch durch Zunahme des Kalksteinmehlgehaltes aus dem groben Bereich in den feinen Bereich verschoben wurde. Das heißt, im Groben nahm das Kalksteinmehl zu und der Klinkergehalt ab. Betrachtet man nur den Klinker an sich, so verschob er sich von einer breiten Verteilung hin zu einer engeren, feineren Verteilung.

Ludwig und Trenkwald [Tre01] haben diese getrennte Vermahlung am Beispiel von Hüttensand und Klinker bereits 2001 aufgezeigt. Sie konnten im Schwenk Zementwerk Karlstadt hüttensandhaltige Zemente herstellen, bei denen sie durch optimierte Kornverteilungen der Hauptbestandteile (Hüttensand 3500 - 4500 Blaine und Klinker bei ca. 3500 Blaine) besonders die 2 d Festigkeit, aber auch die 28 d Festigkeit entscheidend verbessern konnten. Dabei war gegenüber den gemeinsam vermahlenden Zementen sowohl eine bessere Verarbeitbarkeit, als auch eine weniger intensive Freisetzung an Hydratationswärme festzustellen. Beide Faktoren sind zusätzlich als günstig anzusehen.

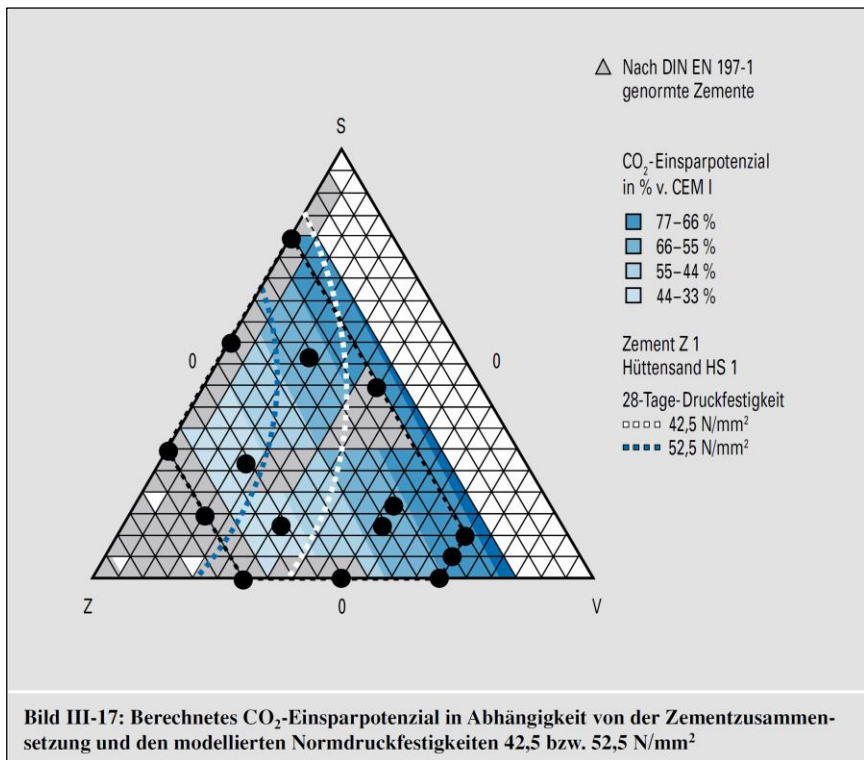


Abbildung 8: Normfestigkeit und CO₂-Einsparpotenzial im Dreistoffsystem gegenüber CEM I in % [VDZ13B]

Wie in Abbildung 8 zu erkennen ist, kann über den Substitutionsgrad das CO₂-Einsparpotenzial drastisch erhöht werden. So kann beispielsweise ein CEM V Produkt, (graues Feld mit höchster Substitution) die Anforderungen an die

Einleitung

Festigkeitsklasse 42,5 N erfüllen und gleichzeitig bis zu 66 % CO₂-Einsparung gewährleisten, siehe Abbildung 8.

Dies ist nur dann möglich, wenn Kenntnis über die „innere Kornverteilung“ und deren Auswirkungen vorhanden ist.

3. Geräte und Methoden

Nachfolgend werden alle in dieser Arbeit verwendeten Methoden kurz beschrieben. Hierbei geht es nicht um eine möglichst vollständige und umfangreiche Darstellung, als mehr um eine sinngemäße Beschreibung, die es dem Leser ermöglichen soll die angewandten Methoden zu verstehen und so den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen folgen zu können.

3.1 Korngrößenverteilung

Die Untersuchung der Korngrößenverteilung ist eine Methode, die schon seit Jahrhunderten angewandt wird, um die Feinheit von Pulvern zu beschreiben. Früher noch mit Sieben bestimmt, kommen heutzutage moderne Methoden wie Bildanalyse, der Coultercounter und die Laserbeugung zum Einsatz. Allen gemein ist, dass sie keine 100%ig korrekte Analyse der Partikelgröße wiedergeben können. Dies liegt in den einzelnen Analysemethoden selbst begründet, da keine Methode wirklich alle wichtigen Faktoren wie Kornform, Korngröße sowie eine ausreichende Anzahl gemessener Partikel liefern kann.

Bei der Bildanalyse beispielsweise sind zwei Verfahren etabliert. Liegen die Partikel auf einer Glasplatte, sodass exakt auf jedes Partikel fokussiert werden kann (z. B. mittels Morphologie G3 der Firma Malvern. Dieses Gerät gibt es zusätzlich mit einer Ramaneinheit um wenige einzelne Partikel auf ihre Zusammensetzung hin zu untersuchen) legen sich die Partikel jedoch auf der flächenmäßig größeren Seite ab, das heißt die kleinere Seite wird, weil sie nicht zu sehen ist, nicht berücksichtigt. Somit werden die Partikel (abhängig von der Sphärizität der Partikelart) tendenziell ein wenig zu groß dargestellt und klassifiziert.

Misst man hingegen, wie beim *Quickpic* der Firma *Sympatec*, die Partikel in einem Flüssigkeits- oder Luftstrom, so werden für gewöhnlich Schattenbilder der Partikel angefertigt. Da die Küvette jedoch eine Spaltöffnung von mindestens der größten Korngröße aufweisen muss, ist ein fokussieren auf kleine Partikel nicht perfekt möglich. Das heißt, viele Partikel sind nicht im Fokuspunkt der Kamera und

werden im Nachhinein nicht oder falsch interpretiert. Die Fehler nehmen mit der Breite der Kornverteilung zu.

Beim Coultercounter werden Partikel in einer leitenden Flüssigkeit suspendiert und anschließend in eine Messzelle gegeben, die aus zwei Hälften besteht. Die Partikel werden durch Anlegen einer Gleichspannung von einer Seite zur anderen bewegt. Dabei müssen sie eine kleine Öffnung passieren. Misst man nun den angelegten Strom, so sinkt dieser, wenn ein Partikel die kleine Öffnung passiert, da der Querschnitt der Öffnung durch das Partikel kleiner wird. Dabei lässt ein großes Partikel die Stromstärke stärker sinken als ein kleines Partikel, da der Querschnitt stärker verengt wird. Somit ist eine Unterscheidbarkeit nach der Größe gegeben. Da die Hydratationshülle sowie Dispergierbarkeit der Partikel wichtige Einflussfaktoren sind, können Fehler nicht ausgeschlossen werden. Es handelt sich um eine indirekte Methode, das heißt kleinere Fehler sind hier nicht erfassbar. Zu diesen gehört, dass sich bewegende Partikel vorzugsweise so ausrichten, dass sie stromlinienförmig sind, wodurch die größte Querschnittsfläche des Partikels nicht in Fließrichtung ausgerichtet, gemessen wird folglich die kleinste Querschnittsfläche. Ähnlich der Bildanalyse kommt es hier zu einem Ausrichtungsfehler. Im Gegensatz zu Bildanalyse werden die Partikel, abhängig von ihrer Sphärizität aber eher zu klein interpretiert.

Insgesamt ist anzumerken, dass einige Methoden zur Analyse von Partikelgrößen zur Verfügung stehen. Sie alle aufzuzählen soll nicht Ziel an dieser Stelle sein. Jedoch soll als Letztes und für diese Arbeit wichtigstes Instrument, die Lasergranulometrie eingehender beschrieben werden [Sym18], [Bec18], [Sch13].

3.1.1 Lasergranulometrie

Bei der Lasergranulometrie handelt es sich um ein indirektes Messverfahren, bei dem ein Laserstrahl zunächst durch ein Linsensystem aufgedehnt (Querschnittsvergrößerung, aber Beibehaltung der Parallelität der Photonen) und anschließend durch eine Küvette geleitet wird. Die darin enthaltene Probe wird entweder in einer Flüssigkeit, oder trocken durch einen Luftstrahl dispergiert.

Die Flüssigdispergierung hat zum Vorteil, dass Agglomerate leichter getrennt werden können und somit realistischere Werte im Feinstbereich erreicht werden können.

Trifft der Laserstrahl auf ein Partikel, so wird das Licht nach dem Huygensschen Prinzip und der Interferenz von Lichtwellen gebeugt. Abhängig von der Größe des Partikels werden die Photonen in unterschiedlichen Winkeln gebeugt. Dabei gilt: kleine Partikel = großer Beugungswinkel und große Partikel = kleiner Beugungswinkel. Die gebeugten Photonen werden anschließend von einem Detektor aufgezeichnet und aus dem erhaltenen Beugungsbild mittels Fourieranalyse eine Kornverteilung berechnet. Das heißt, es wird eine Kornverteilung möglichst genau an das gemessene Bild angefügt. Dabei gilt, die Abweichungen zwischen Originalmesswert und Fourieranalysewert werden quadriert und die Abweichungsquadrate durch Veränderung der Parameter möglichst minimiert.

Lasergranulometer besitzen aber im Bereich kleiner Partikel mehr einzelne Detektorzellen als für grobe Partikel. Oft sind die Abstände mit dem Logarithmus zur Basis 10 angeordnet. Somit ist ein gewisser Fehler schon vorprogrammiert, da die höhere Detektionswahrscheinlichkeit von kleinen Partikeln nicht kongruent sein muss mit der jeweiligen Fraktionsmenge der tatsächlichen Kornverteilung der groben Partikel.

Die meisten Geräte bieten zwei verschiedene Auswerteverfahren an, zum einen das Fraunhofermodell, nach dem hauptsächlich große Partikel erfasst werden können und das Mie-Modell. Unterschiede sind bei der Genauigkeit im Feinstbereich auszumachen, da das Mie-Modell zusätzlich auch die Absorption der Partikel, die Reflektion und den Brechungsindex des zu untersuchenden Stoffes berücksichtigt. Oftmals wird deshalb das Fraunhofer-Modell auch für feine Partikel angewandt, da für eine Mie-Auswertung der Brechungsindex des Pulvers/Pulvergemisches bekannt sein muss.

Die Fraunhofer-Auswertung bietet die Möglichkeit, die Partikel ohne ihren eigenen Brechungsindex zu analysieren. Was in der Praxis als eher günstig erscheint, da Brechungsindizes von Pulvergemischen erst bestimmt werden müssten, äußert sich im Ergebnis in einem Fehler im Feinstbereich. Vergleicht man Messungen von

Pulvern mit und ohne Berücksichtigung des Brechungsindex, ist vor allem hier ein Unterschied zu erkennen.

Die Fraunhoferanalyse (ohne Berücksichtigung des Brechungsindex) ist nur für Partikel größer 20 μm uneingeschränkt geeignet, wird jedoch standardmäßig auch für feinere Partikel genutzt.

Ein weiterer Unterschied ist bei den Geräten verschiedener Hersteller zu erkennen. Ähnlich dem Sieben wächst die erhaltene Datenmenge mit jedem weiteren Detektorelement, sodass die Fraktionsbreite mit jeder weiteren Detektoreinheit kleiner wird. Es gibt Lasergranulometer mit 70 Detektorelementen, aber auch Geräte mit 120 Detektorelementen. Folglich sind Geräte mit mehr Detektorelementen zu bevorzugen, da sie eine höhere Informationsdichte aufweisen.

Weiterhin werden alle Partikel als perfekt rund angesehen, was in Wirklichkeit nur höchst selten der Fall ist. Gerade bei niedrigen Sphärizitäten wird der Fehler zunehmend größer. Dies ist auch der Grund, weshalb das Erfassen von Fasern, oder faserhaltigen Pulvern im Lasergranulometer nicht möglich ist. Hierbei eignen sich Geräte wie das Morphologie G3 oder das Quickpic besser, sie benötigen aber auch einen höheren Arbeitsaufwand pro Messung und sind entsprechend teurer. Zudem sind auch die Anschaffungskosten höher. In der Industrie ist das Verfahren der Lasergranulometrie daher als Standardmessverfahren weitestgehend etabliert.

In dieser Arbeit wurde ein Lasergranulometer der Firma *Coulter* vom Typ *LS230* mit der Nassdispergiereinheit *small Volume Module* verwendet

3.2 Röntgenographische Untersuchungen

Diese Art der Untersuchung ermöglicht durch die Vielzahl der inzwischen verfügbaren Methoden ein ganzes Spektrum an Analysemöglichkeiten.

So kann per Röntgenfluoreszenzanalyse die genaue Elementzusammensetzung analysiert werden, während bei Röntgendiffraktometrie die enthaltenen Mineralphasen identifiziert werden können. Mittels Rietveldverfeinerung kann aus

einem Röntgendiffraktogramm auch eine quantitative Phasenanalyse erstellt werden.

Röntgenographische Untersuchungen stellen heutzutage eine der umfangreichsten Möglichkeiten überhaupt dar, um Stoffe zu charakterisieren. Weitere Möglichkeiten sollen hier nicht aufgezählt werden, da in dieser Arbeit ausschließlich mit den oben genannten Methoden gearbeitet wurde.

3.2.1 Röntgendiffraktometrie

Zur Analyse von kristallinen und mikrokristallinen Substanzen ist die Röntgendiffraktometrie eine der am besten geeigneten Methoden. Sie gilt als kostengünstig und liefert eine genaue Zusammensetzung der enthaltenen Phasen.

Hierfür werden in einer Hochvakuumröhre Röntgenstrahlen erzeugt. Dabei wird eine Glühkathode erhitzt und durch einen positiv geladenen Gegenpol werden die in der Glühkathode fließenden Elektronen herausgerissen und auf den Gegenpol beschleunigt. Dies wird durch Anlegen von hohen Spannungen in Bereichen von üblicherweise 15-60 kV erreicht. Als Anodenmaterial wird ein Metall gewählt, welches die gewünschte Wellenlänge als $K\alpha_1$ Strahlung besitzt. Diese ergibt sich aus dem Energieniveauunterschied zwischen der K- und der L-Schale des entsprechenden Metalls und ist für jedes Metall charakteristisch. Neben der gewünschten $K\alpha_1$ Strahlung, die durch ein herausgeschlagenes Elektron der innersten Schale erzeugt wird, werden auch noch die $K\alpha_2$ und $K\beta$ Strahlung unterschieden. Die Strahlungsarten geben an, aus welcher Schale ein Elektron auf die innerste Schale nachrückt. Sind die Schalen weiter entfernt, kann folglich mehr als einen Übergang beobachtet werden. Zusätzlich zu den bereits erwähnten Strahlungsarten entsteht mit der sogenannten Bremsstrahlung eine Strahlungsart ohne feste Wellenlänge, die durch das abrupte Abbremsen der Elektronen beim Eintreten in das Metall erzeugt wird. Zur Erzeugung einer monochromatischen Röntgenstrahlung werden verschiedene Filter eingesetzt, um sowohl die Bremsstrahlung, als auch die $K\alpha_2$ und $K\beta$ Strahlung zu minimieren. Es verbleibt nur die typische $K\alpha_1$ Strahlung. Durch Metallfolien, meist durch Zirkonium und Cobaltfilter, selten auch Germaniumfilter, kann diese Monochromatisierung

vorgenommen werden. Unvermeidlich ist, dass diese Beschneidung der Wellenlängen auch mit einem erheblichen Intensitätsverlust der $K\alpha_1$ Strahlung einhergeht [Mas09], [Mül09].

Die gefilterte Strahlung wird anschließend auf die Probe gerichtet, wobei mehrere Methoden bekannt sind, die Probe zu vermessen. Allen Methoden gemein ist, dass ein Detektor oder Film die Beugungsreflexe der Probe aufnimmt. Dabei beugen alle Materialien die Röntgenstrahlung phasenspezifisch. Das zu Grunde liegende Prinzip wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben (Formel 7).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (7)$$

n : Beugungsordnung []

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung [nm]

d : Abstand der Gitterebenen im Mikrokristall [nm]

θ : Winkel zwischen Röntgenstrahlen und Gitterebene [°]

Die Auswertung wird heute ausschließlich mittels Computersoftware durchgeführt. Anschließend wird das Diffraktogramm mit einer Datenbank der phasenspezifischen Röntgenreflexe abgeglichen, um die enthaltenen Phasen zu identifizieren.

Als Gerät wurde ein Empyrean der Firma *Panalytical* verwendet. Als Software kamen zwei Programme zum Einsatz. Zum einen die Software *Highscore Plus* Version 4.7 und *Topas* Version 5.

3.2.2 Rietveld-Verfeinerung

Bei der Analyse nach Rietveld handelt es sich um eine mathematische Näherung. Hierbei wird versucht, das Pulverdiffraktogramm mittels bekannter Referenzdiffraktogramme möglichst exakt wiederzugeben. Durch prozentuale Gewichtung der Peakhöhen kann auf die quantitativen Mengen in der Probe geschlossen werden.

Die prozentuale Gewichtung kann nur mittels eines bekannten, exakt eingewogenen Standards geschehen. Hierfür werden in der Regel Metalloxide (da nahezu inert) mit sehr hohen kristallinen Anteilen benutzt, die zudem sehr scharfe und starke Röntgenreflexe besitzen. Beispielhaft sind Al_2O_3 , ZnO , Ce_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 zu nennen. Dieser Standard wird prozentual eingewogen. Ist anschließend nach Rietveld mehr als die eingewogene Menge an Standard zu finden, enthält das zu untersuchende Material einen amorphen Anteil, der so bestimmt werden kann [Fre18].

Der amorphe Anteil spielt besonders bei Kompositmaterialien wie Hüttensand, Steinkohlenflugasche oder Puzzolanen eine große Rolle, da diese sehr hohe Anteile an röntgenamorphen Phasen enthalten.

Diese Phasen können bei bekannten Ausgangssubstituten sogar quantitativ bestimmt werden. Das PONKCS-Verfahren (partially or not known crystal structure) bietet eine Möglichkeit über die Lage und Form der röntgenamorphen Peaks den Gehalt an amorphen Hauptbestandteilen zu bestimmen [Sca06].

Beim Versuch, das Beugungsbild per Rietveld-Verfeinerung exakt wiederzugeben, hat sich die Methode der Minimierung der Abweichungsquadrate als am Besten geeignet herausgestellt. Der Fehler wird bei allen Winkeln minimiert und es werden viele kleine Fehler eher toleriert als nur ein größerer Fehler.

Dieses Verfahren stand bei dieser Arbeit nicht zur Verfügung. In dieser Arbeit wurde mit den Auswertungsprogrammen *Highscore* der Firma *Panalytical* und *Topas* der Firma *Bruker* ohne PONKCS gearbeitet.

3.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine quantitative Methode zur Bestimmung der in der Probe enthaltenen chemischen Elemente. Hierfür wird die Probe mit Röntgenstrahlung beschossen. Auf diese Weise werden kernnahe Elektronen herausgeschlagen. Die von höheren Schalen auf tiefere Schalen fallende Elektronen erzeugen aufgrund der stets unterschiedlichen „Fallhöhe“ (gequantelte Energie) ein für jedes Element spezifisch angeregtes Photon, das heißt die Wellenlänge des emittierten Lichts variiert je nach Element.

Verwendete Methoden

Anhand der Intensitäten können daher, mit Ausnahme der leichtesten Elemente, alle Elemente quantitativ detektiert und z. B. als Oxide umgerechnet wiedergegeben werden.

Als Gerät wurde ein *S4 Pioneer* der Firma *Bruker* verwendet.

3.3 Heliumpyknometrie

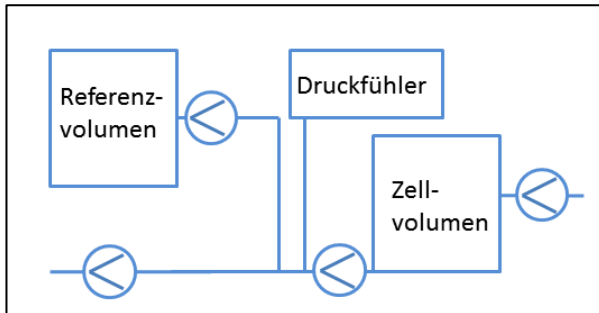


Abbildung 9: Schematischer Aufbau des Heliumpyknometers

Das Heliumpyknometer (Abbildung 9) dient zur Bestimmung der Reindichte. Dabei wird ein Referenzvolumen mit ca. 2 - 3 bar Helium befüllt. Die Probenzelle mit bekanntem Volumen und Atmosphärendruck wird anschließend durch Öffnen des Verbindungsventils mit dem Referenzvolumen verbunden, sodass sich der Druck in beiden Zellen angleichen kann. Wenn nun die Messzelle leer ist, sinkt der Druck durch das freie Volumen sehr stark ab. Wird eine Substanz in die Messzelle eingewogen, verdrängt diese abhängig von der Dichte der Substanz einen Teil des Volumens. Über den Druck, der sich durch das Öffnen des Ventils einstellt und der bekannten Masse, die eingewogen wird, kann nun über die Formel 8 die Reindichte der Substanz ermittelt werden [Ilm18].

$$\rho = \frac{M_F}{V_F} \text{ mit } V_F = V_K - \frac{p_E}{p_a - p_e} \cdot V_Z \quad (8)$$

M_F : Probengewicht [g]

V_F : Probenvolumen [cm³]

p_e : Messdruck vor Druckausgleich [bar]

p_a : Messdruck nach Druckausgleich [bar]

p_E : Messdruck im Referenzvolumen [bar]

V_K : Volumen der Probenkammer [cm³]

V_Z : Referenzvolumen [L]

ρ : Dichte der Probe [g/cm³]

Verwendete Methoden

Um ein sicheres Ergebnis zu erhalten, führt das Gerät *Pyknomatic-ATC* der Firma *Porotec* bis zu 20 Messzyklen aus. Wenn bei 4 dieser Messungen nicht mehr als 0,25 % Abweichung vorhanden ist, werden diese zu einem Mittelwert zusammengefasst.

3.4 Ellbow-Jet Siehter

Der Ellbow-Jet Siehter (Abbildung 10) wurde in dieser Form erstmals von Stumpf und Leschonski [Les77] beschrieben und von Karl Maly [Mal87] auf seine Tauglichkeit geprüft. Es handelt sich im weitesten Sinne um einen Umlenkwindsiehter.

Karl Maly beschreibt eine Umlenkung von mehr als 90° und die Klassierung der



Abbildung 10: Ellbow Jet Siehter der Firma Matsubo [Mat17]

Partikel durch Einfügen von Trennwänden, die jeweils in einem eigenen Kanal enden (siehe Abbildung 11). Die Partikel können anschließend mittels Zyklon aus dem Luftstrom ausgetragen und in Auffangbehältern gesammelt werden.

Der Sichter erreicht in allen drei Fraktionen eine hohe Trennschärfe (Abbildung 12, Abbildung 14 und Abbildung 15), auch im Bereich der Feinstpartikel. Hahnheisser verbesserte das beschriebene Verfahren [Hah92], da er erkannte, dass der Coanda-Effekt am Ellbow wirkt, dieser aber oftmals nicht ausreicht, um den Luftstrom am Ellbow nicht abreißen zu lassen. Durch Absaugen der Luft am Ellbow konnte ein Abreißen des Luftstroms am Ellbow (rot markiert in Abbildung 11) verhindert werden kann.

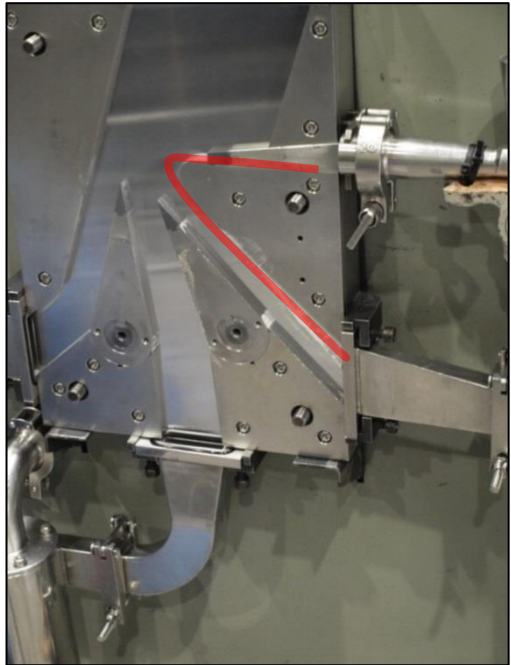


Abbildung 11: Offene Trennkammer des Sichters

Prof. Leschonski (1992, damals TU Clausthal) [Les77] entwickelte dieses Gerät mit der Firma Matsubo dann bis zur Marktreife weiter. Obwohl der Sichter eine hohe Trennschärfe und hohe Durchsatzraten vereint, ist sein Bekanntheitsgrad in Europa nicht sehr hoch.

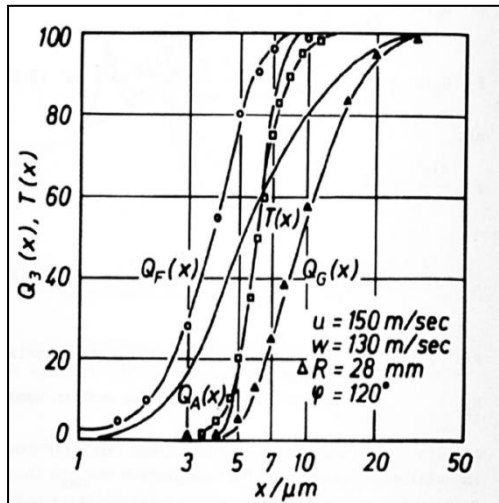


Abbildung 12: Beispielhafte Trennleistung des Sichters nach Maly [Mal87]

Bis heute vertreibt die Firma MATSUBO Corp. diesen Sichertyp in verschiedenen Größen. So gibt es von der kleinsten Variante mit einem Durchsatz von 3-5 kg/h (Labo 3) bis hin zu Großgeräten mit mehreren hundert Kilogramm Durchsatz pro Stunde ein breites Leistungsangebot.

Der in dieser Arbeit verwendete Typ Labo 3 war hierbei mit einem Schneckenfeeder

ausgestattet, das heißt ohne vorherige

Desagglomerationseinheit.

Die prinzipielle Trennleistung ist der Abbildung 14 zu entnehmen. Hierbei wurden Pulver verwendet, die nicht zu Agglomeration neigen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 und Abbildung 15 dargestellt.

Das Gerät verfügt für jeden der Fraktionsströme zusätzlich über einen nachgeschalteten Strumpffilter. Nach der Benutzung kann das in den Strumpffilter gesaugte Material leicht durch Entleeren der Auffangschale gereinigt werden.

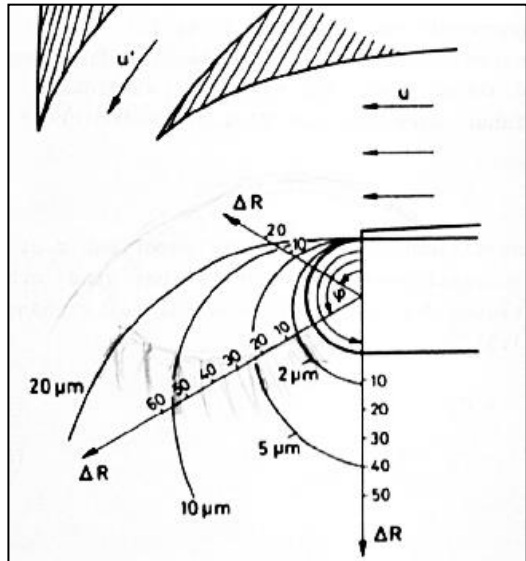


Abbildung 13: Schematischer Aufbau der Trennkammer nach [Mal87]

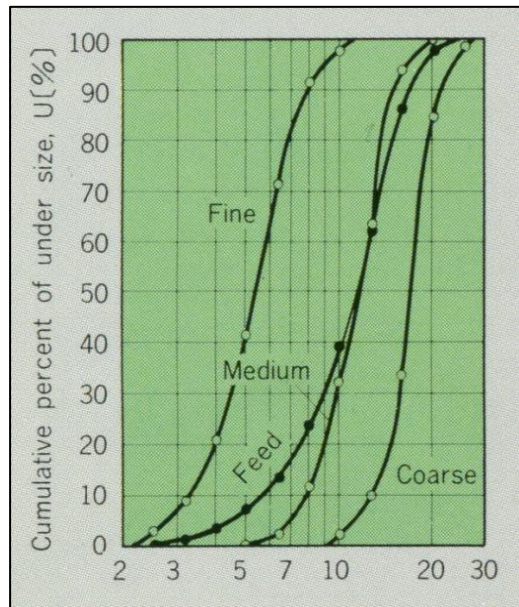


Abbildung 14: Beispielhafte Trennung eines Aluminiumoxidpulvers [Mat17]

Da die Trennkammer vollständig geöffnet werden kann, ist auch die Reinigung des gesamten Gerätes Labo 3 sehr leicht zu bewerkstelligen. Man benötigt nur einen Pinsel und Druckluft zum Auspusten des anhaftenden Staubes.

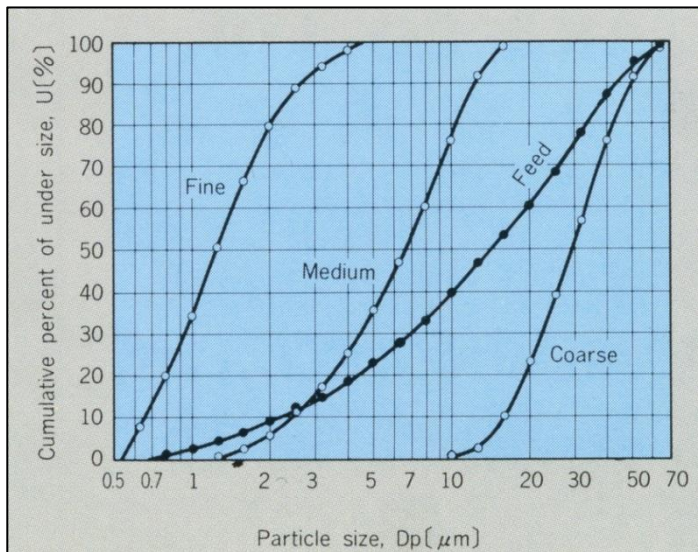


Abbildung 15: Beispielhafte Trennung eines Siliziumoxidpulvers
[Mat17]

3.5 Vakuumofen

Bei dem in Abbildung 16 dargestellten Vakuumofen handelt es sich um einen Ofen (1), der auf eine Reaktionskammer (2) geschoben werden kann und diese erhitzt. An diese Reaktionskammer wird per Vakuumpumpe (3) ein Feinvakuum angelegt.

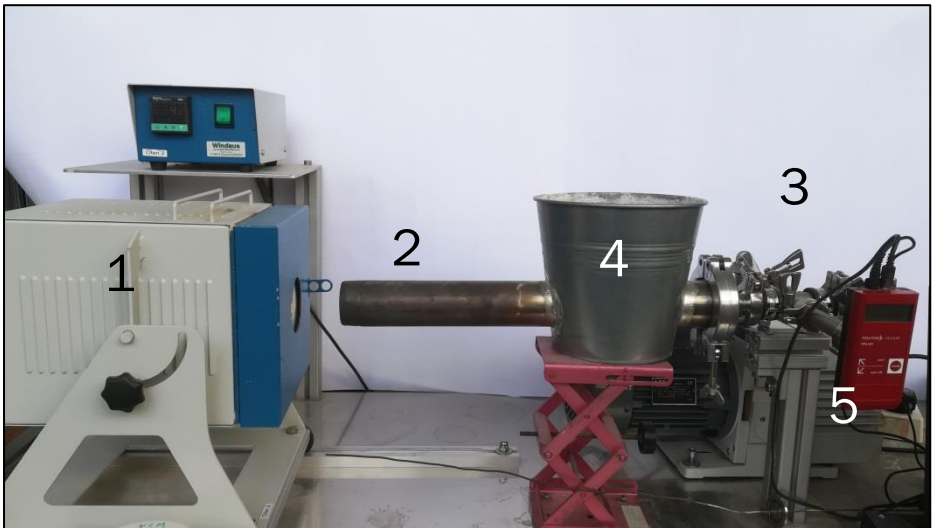


Abbildung 16: Vakuumofen im Institut für Nichtmetallische Werkstoffe

Der hier gezeigte Vakuumofen wurde am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal aufgebaut und erlaubt die Erzeugung von Drücken bis $3 \cdot 10^{-3}$ mbar. Das Vakuum wird mittels Ölschieberpumpe der Firma *Leybold* erzeugt. Der Blechkühler (4) musste an den Ofen angelötet werden, um eine Überhitzung des Dichtringes am Flansch der Vakuumkammer zum restlichen Aufbau während des Betriebes zu verhindern. Die Kühlung wird indirekt mittels Wasser vorgenommen.

Bei der Vakuumkammer handelt es sich um ein V4A-Stahlrohr (CrNiMo) um Korrosion zu verhindern. Der Druck wird mittels Messfühler der Firma *Pfeiffer Vacuum* (5, roter Sensor, rechts) ständig überwacht und kann aufgezeichnet werden. Ebenso wird die Temperatur mittels NiCrNi-Thermoelement beobachtet und aufgezeichnet. Die am Ofen eingestellte Temperatur stimmte bei diesem Aufbau immer auf ± 1 °C mit der in der Vakuumkammer bestimmten Temperatur überein, nachdem die Zieltemperatur erreicht wurde.

3.6 TG /DTA

Bei diesem Verfahren wird eine Probe in ein kleines Probengefäß (Platin oder Korund) eingewogen und anschließend bei stetiger Erhitzung (1 K pro min bis hin zu 20 K pro min) auf die Zieltemperatur gebracht. Dabei wird zeitgleich das Gewicht der Probe ständig aufgezeichnet. So kann eine temperaturabhängige Gewichtsabnahme oder Zunahme aufgezeichnet werden. Auch das Medium, in welchem erhitzt wird (Stickstoff, Argon oder Sauerstoff) kann frei gewählt werden.

Die DTA-Kurve stellt die erste Ableitung der TG-Kurve dar und wird besonders zur deutlichen Darstellung von kleinen Gewichtsänderungen gewählt. Mit der DTA-Kurve können die Phasenübergangstemperaturen sowie deren Anfänge genau bestimmt werden.

Die TG/DTA Versuche wurden mit Hilfe eines Netzsch STA 409PC mit QMS 403C durchgeführt. Dieses Gerät stellt eine Simultanthermoanalyse dar, die zudem die entweichenden Gase per Massenspektrometer nachweisen kann. Diese Funktion wurde jedoch in dieser Arbeit nicht benötigt.

3.7 Nasschemische Trennung

Das Prinzip des nasschemischen Trennungsganges zur Bestimmung oder Separation eines gewünschten Stoffes ist ein gängiges Verfahren in der Chemie. Geübtes Personal kann auf diese Weise nahezu alle enthaltenen Elemente in einer Probe bestimmen oder ein bestimmtes Element mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ erfassen [Jan12]. Im Gegensatz zu physikalischen Messmethoden wird die Probe zumindest in Teilen verändert um das gewünschte Resultat zu erhalten.

Als Vorleistung für diese Arbeit wurde von [Uns14] ein nasschemischer Trennungsgang für das Dreistoffgemisch Klinker, Hüttensand (Abkürzung damals mit HS) und Kalksteinmehl sowie alle entsprechenden Zweistoffgemische mit denselben Hauptbestandteilen dargestellt (Abbildung 17). Dabei werden nacheinander zunächst Kalksteinmehl und dann Klinker aufgelöst. Durch den Vergleich der Residualverteilungen nach jedem Trennschritt und der Ausgangsverteilung können die stoffspezifischen Kornverteilungen rückwärtig bestimmt werden.

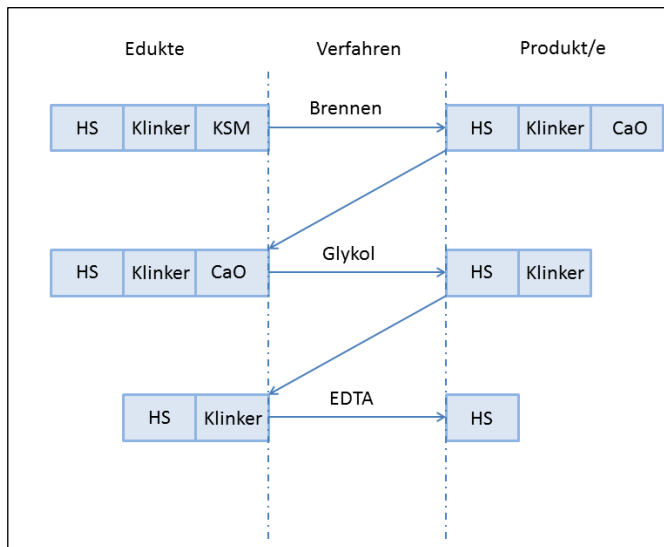


Abbildung 17: Bisheriger Trennungsgang von K, S und LL nach [Uns14]

Dabei werden die rückwärtig ermittelten Kornverteilungen mittels Normierung der Kornverteilungskurven berechnet (Abbildung 17).

Dieser Trennungsgang setzt sich aus einzelnen Teilschritten zusammen. So ist für die Bestimmung des Kalksteinmehls ein Vakuumofen erforderlich, da sonst bei der Umsetzung des Kalksteinmehls zu Branntkalk z. B. bei Temperaturen $> 900\text{ °C}$ leicht sinternde Bestandteile des Zementes (in diesem Fall Hüttensand) in ihrer Konstitution, Kornform und Korngröße verändert würden. Durch die Entsäuerung bei nur 600 °C konnte dies verhindert werden. Jedoch wurde diese Temperatur nur empirisch belegt, da keine Literaturwerte für diese Trennungsaufgabe bekannt waren.

4. Experimentaltteil

Aufbauend auf die Methoden und Ergebnisse [Uns14], soll als Referenzmethode zur Bestimmung der exakten Kornverteilungen der Hauptbestandteile von Zementen nach [DIN EN 197-1] der nasschemische Trennungsgang auf alle in Deutschland verwendeten Zementarten mit mehreren Hauptbestandteilen erweitert werden.

Weiter soll eine Werksmethode entwickelt werden, die sehr schnell und trennscharf arbeitet und zusätzlich leicht zu reinigen ist. Ein Analyselauf sollte in zirka 1-2 Stunden zu realisieren sein.

4.1 Heterogenität

Die im Zement verwendeten Hauptbestandteile sind nicht immer homogen, das bedeutet, die Partikel sind nicht gleichmäßig in der Probe verteilt. Auch durch intensive Mischung können sie nicht so vergleichmäßig gemacht werden, dass jede Korngrößenverteilung im Lasergranulometer einen identischen Kurvenverlauf aufweist. Bei diesen Stoffen, zum Beispiel Steinkohlenflugasche oder Phonolithmehl, müssen entsprechend mehrere Korngrößenverteilungen ermittelt werden und anschließend durch Mittelung der Einzelmessungen eine Durchschnittsverteilung erzeugt werden. Bei der rückwärtigen Auswertung führen diese Heterogenitäten zu Verzerrungen, da die Meßergebnisse einer merklichen statistischen Unschärfe unterliegen. Da die Abweichungen nicht gravierend sind, kann hier noch von einem vertretbaren Fehler gesprochen werden. Eine Standardabweichung der Werte wäre zu bestimmen, jedoch nicht hilfreich, da dann nur eine Aussage über die gesamte Kornverteilung getroffen würde, folglich ähnlich dem RRSB Parametern wäre [DIN 66145].

4.2 Benötigte Temperatur für die schnelle Entsäuerung von Kalkstein im Feinvakuum

Das Kalksteinmehl auch bei niedrigeren Temperaturen als 900 °C entsäuert werden kann, war bereits bekannt [Joh10], [Tam31], [Krö36] und [Hil56]. Jedoch gab es noch keine Literaturwerte für eine schnelle Entsäuerung (Reaktionskinetik) bei möglichst geringer Temperatur.

Für den Trennungsgang und die damit verbundene Entsäuerung des Kalksteinmehls war dies jedoch unerlässlich. So zeigte sich bei Versuchen, dass die empirisch bestimmte Temperatur von 600 °C nicht beliebig weiter reduziert werden konnte. Bereits unter 550 °C war die Entsäuerung innerhalb von 24 Stunden bei etwas gröberem Kalksteinmehl nicht mehr zu gewährleisten.

Dabei sollte von einem konstanten Vakuum im Druckbereich von $1 - 5 \cdot 10^{-2}$ mbar ausgegangen werden (Feinvakuum), da dieser Druckbereich auch mit konventionellen Ölschieberpumpen erreicht werden kann.

Ab welcher Temperatur die passende Entsäuerungskinetik abläuft, soll an dieser Stelle geklärt werden.

Zur Bestimmung dieser Entsäuerungskinetik wurde eine Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie (XRD-Kammer in einem Ofen), als Methode der Wahl angesehen. Um die Bedingungen exakt nachzustellen, wurde zusätzlich eine Vakuumpumpe in das XRD-Gerät integriert. Somit konnten sowohl Druck als auch Temperatur exakt eingestellt werden. Der Druck wurde zudem mittels Druckfühler ständig überwacht und bewegte sich stets am untersten Pumpendruck von ca. $3 \cdot 10^{-2}$ mbar und stieg während der Entsäuerung ein wenig an ($+2 \cdot 10^{-2}$ mbar) und sank nach der Entsäuerung wieder um diesen Wert ab.

Es wurde ein Programm gefahren, bei dem ab 525 °C in 5 °C-Schritten erhitzt wurde und anschließend ein Diffraktogramm der Probenplatte aufgezeichnet wurde. Vor jeder Messung musste der Röntgenstrahl auf ein neues Höhenprofil ausgerichtet werden, da die Tablette durch die beginnende Umwandlung, mehr aber durch die steigende Temperatur ihre Oberflächenposition veränderte.

Nachfolgend ist in Abbildung 18 die Umwandlung der obersten Pulvertablettenschichten mit steigender Temperatur zu beobachten. Zwischen den Messungen liegen je 5 Minuten.

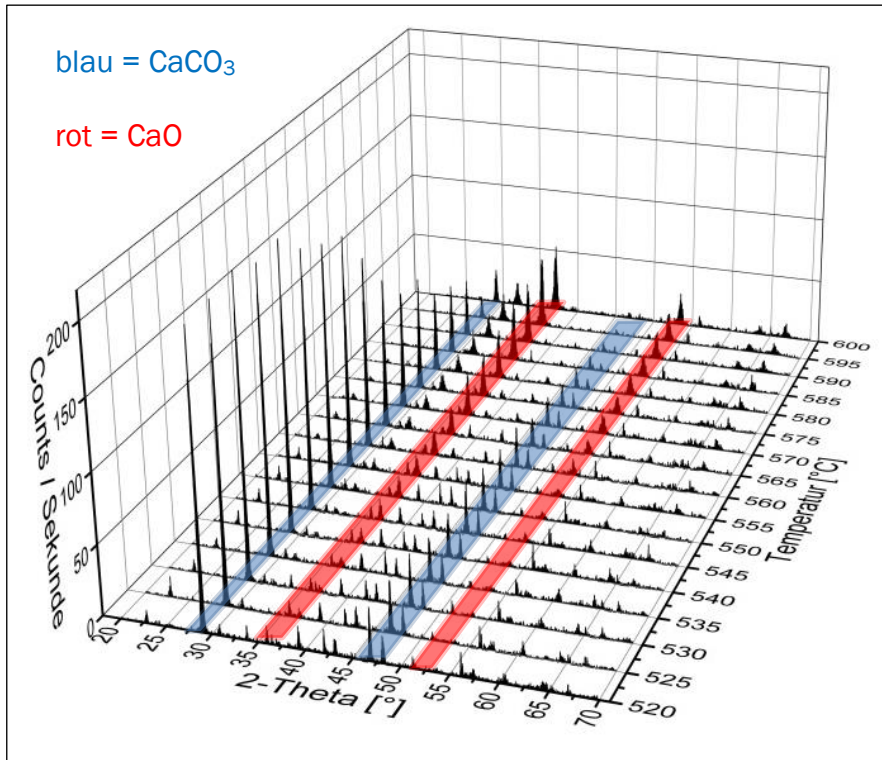


Abbildung 18: Entsäuerung bei steigender Temperatur, Änderung der Hauptpeaks von Calcit zu CaO (bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar)

Es ist deutlich zu erkennen, wie die Calcit-Peaks, im Pulverdiffraktogramm bei 28° - 29° 2-Theta und 47° - $48,5^\circ$ 2-Theta (blau unterlegt), langsam abnehmen, während die CaO Peaks bei 36 - 37° 2-Theta und 52 - 53° 2-Theta (rot unterlegt) langsam ansteigen.

Die Entsäuerung selbst verläuft ausgehend vom Calcit über die Phasenumwandlung zum Aragonit und zum Vaterit in eine amorphe Phase des CaO , bevor dieses auskristallisiert und einen sichtbaren CaO -Peak im Röntgenspektrum verursacht. Da die Zwischenphasen jedoch nur sehr kurz

existieren, sind diese nicht ausreichend ausgeprägt um im Röntgenspektrum einen erkennbaren Peak zu verursachen.

Da Calcit sehr starke Peaks verursacht, kann die Anzahl der Counts nicht direkt mit der Menge des Branntkalkes verglichen werden. Man sieht jedoch ein qualitatives Einsetzen der Entsäuerung ab 540 °C. Hier wird ein Kinetikwechsel vermutet, welcher im Weiteren bestätigt werden sollte.

Anschließend wurden mehrere Pulvertabletten aus hochreinem Calciumcarbonat hergestellt und zwischen 20 und 170 min isotherm gehalten, um ein sehr langsames Entsäuern und damit die Entsäuerungstemperatur der schnellen Entsäuerungskinetik zu finden.

Es wurden Haltetemperaturen von 500 °C bis 600 °C gewählt, um den Entsäuerungspunkt relativ genau bestimmen zu können. In Abbildung 19 ist der Fortschritt der Entsäuerung zu den entsprechenden Temperaturen gegen die Zeit aufgetragen.

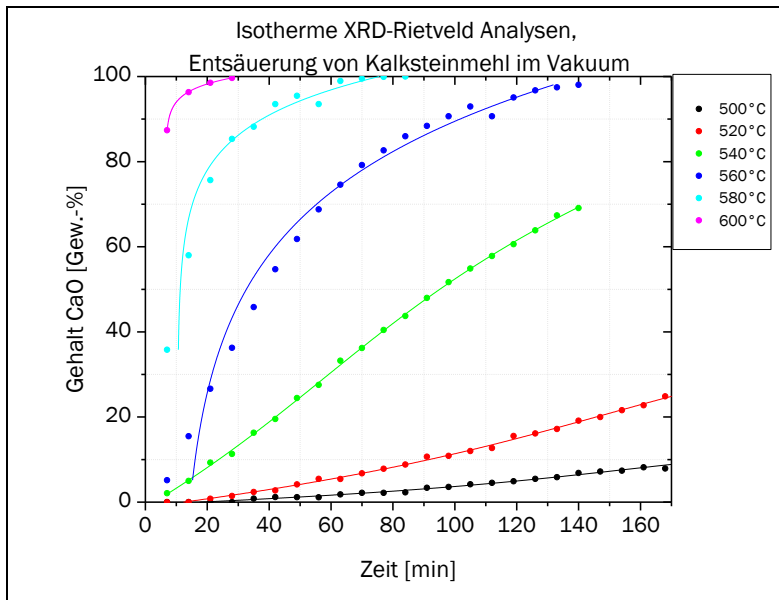


Abbildung 19: Isotherm steigender CaO-Gehalt bei verschiedenen Temperaturen zeitlich dargestellt

Wie zu erkennen ist, läuft die Entsäuerung bei 600 °C und 580 °C vergleichsweise sehr schnell ab. Eine vollständige Entsäuerung, zumindest der Schichtdicke bzw. Eindringtiefe der Röntgenstrahlabtastung war nach wenigen Minuten gewährleistet.

Zwischen 560 °C und 540 °C ist der Übergang zu unvollständiger Entsäuerung zu erkennen. Die Entsäuerungskinetik muss sich geändert haben, da die Entsäuerungsgeschwindigkeit überproportional abfällt. Ebenso ist ein Übergang der Fitkurven zu erkennen. Bis 560 °C kann noch exponentiell gefittet werden, während bei tieferen Temperaturen scheinbar eine polynominale Abhängigkeit dritten Grades gute Übereinstimmungen liefert.

Da CaO keinen Dampfdruck besitzt, ist die Bildung von CaO-Kristallen nur von der Temperatur abhängig. Die erhöhte Beweglichkeit der Moleküle ist also folglich entscheidend für die Kristallbildung. Als Grund hierfür ist die Entropie als entscheidender Einflussfaktor für die schnellere Kinetik als plausibel anzusehen. Oberhalb von 540 °C führt ein weiterer Entropiegewinn zur schnellen Bildung von Kristallen.

Dies ist in Abbildung 20 gut zu erkennen, hier werden die Umsätze gegen die Zeit aufgetragen. Ab 540 °C sind die Entsäuerungskurven am flachsten, das heißt es wird am wenigsten Zeit benötigt um eine gleiche Menge Kalkstein zu entsäuern und in CaO zu überführen. Da die Steigung ab dieser Temperatur nahezu gleich bleibt, ist keine schnellere Kinetik verifizierbar. Hierfür wurden für niedrige Temperaturen anhand der Fitkurven die theoretisch benötigten Zeiten für einen vollständigen Umsatz extrapoliert.

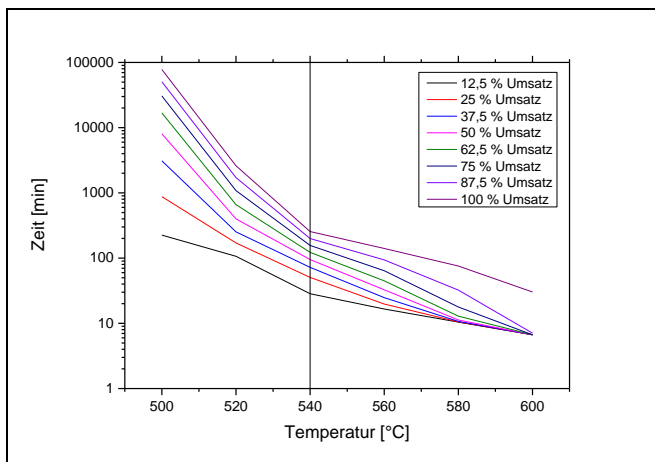


Abbildung 20: Beschleunigung der Entsäuerungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur

Ab einer Temperatur von 540 °C kann das Kalksteinmehl zügig entsäuert werden, liegt die Temperatur darunter, dauert eine vollständige Entsäuerung exponentiell länger. Es kann angenommen werden, dass eine Umsetzung aus dem amorphen Übergangszustand hin zu messbaren Mikrokristallen hier schneller verläuft.

4.3 Die Trennungsgänge

[Uns14] zufolge konnten Klinker (K), Hüttensand (S) und Kalksteinmehl (LL) (siehe Abbildung 17) kornverteilungsneutral separiert werden. Aufbauend auf diese Ergebnisse sollen weitere Trennungsgänge nach diesem Vorbild entwickelt werden. Bislang wird zur Entfernung des Kalksteinmehls mit einem Vakuumofen das Kalksteinmehl in Branntkalk umgewandelt, um diesen im Anschluss analog zur [EN 1744-1] mit Ethylenglykol aufzulösen. Zur Entfernung des Klinkers wird eine EDTA-Lösung gemäß [DIN EN 196-4] verwendet. Dabei werden 250 mL Triethanolamin mit 93 g Ethylendiamintetraessigsäure sowie 173 g Diethylamin gemischt und mit 500 mL dest. H₂O gemischt. Der Hüttensand verblieb unverändert.

50 mL dieser Lösung in 750 mL dest. H₂O ergeben eine basische Lösung (pH = 10,5 - 11), die in der Lage ist Klinker zu lösen und mittels der enthaltenen EDTA-Ionen durch Binden der Calciumionen (Chelatkomplex) die Bildung der

üblichen Hydratphasen zu verhindern. Bislang verbleibt der Hüttensand als letzter Bestandteil und wird durch eine direkte Messung der Korngrößenverteilung bestimmt.

Um möglichst viele Normalzemente analysieren zu können, wird zunächst Augenmerk auf die vielfach verwendeten Hauptbestandteile wie Steinkohlenflugasche (V), getemperte Puzzolane (Q) (in Deutschland nur Phonolithmehl, in Zukunft auch calcinierter Ton), und natürliche Puzzolane (P) (hierzulande hauptsächlich rheinischer Trass, sowie etwas bayrischer Trass) gelegt.

Zur Vollständigkeit soll auch Silicastaub analysierbar sein, obwohl dieser auch vor der Beimischung analysiert werden kann, bzw. dieser immer als sehr fein angesehen werden kann, sofern keine Verfälschung durch Agglomerationsbildung vorliegt.

4.3.1 Rückwärtige Berechnung der Hauptbestandteile

Bei der Bestimmung der inneren Korngrößenverteilung erfolgt eine rückwärtige Berechnung der Korngrößen. Dies bedeutet, dass die im Trennungsgang jeweils aufgelösten Hauptbestandteile nicht mehr direkt gemessen werden können, sondern sich aus der Ausgangskurve des Eduktes und den entsprechend ermittelten Residualverteilungen ergeben.

Zur Erklärung der Vorgehensweise ist in nachfolgendem Beispiel ein Gemisch aus Kalksteinmehl und Klinker gegeben. Diese Kurvenverläufe wurden simuliert, um die genauen Arbeitsschritte nachvollziehbar darzustellen.

In Abbildung 21 sind die Ausgangsverteilung (Klinker und Kalksteinmehl) sowie auch die Korngrößenverteilung des Klinkers nach Auflösen des Kalksteinmeils nach [Uns14] mittels Vakuumofen und Ethylenglykolwaschung dargestellt.

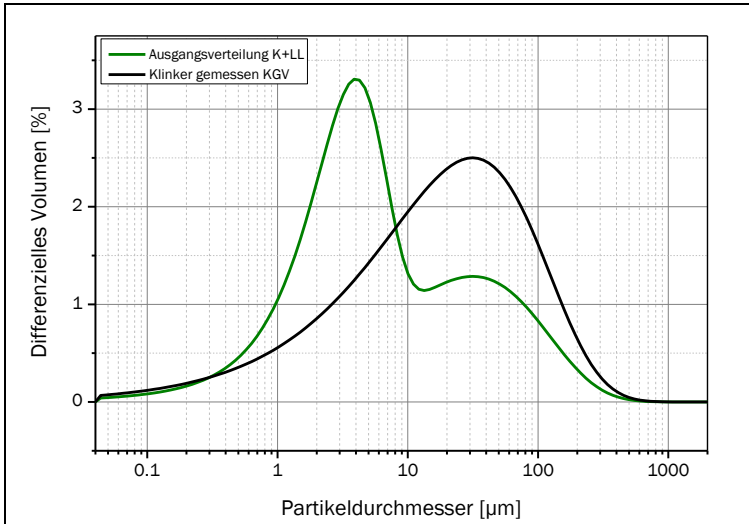


Abbildung 21: Vergleich der Ausgangsverteilung des Zweistoffgemisches mit der Residualverteilung des Klinkers

Da die Auswertesoftware des Lasergranulometers die Flächen unter den differentiellen Verteilungen gleich groß hält (Summe muss 1 ergeben, da das Lasergranulometer nicht wissen kann, wieviel Kalksteinmehl abgelöst wurde), ist der residuale Klinker mit zuviel Fläche (Anteil) dargestellt. Dies ist daran zu erkennen, dass der Klinkerpeak bei zirka 30 µm höher liegt als bei der grünen Ausgangs-KGV.

Da der Klinker an der Ausgangsmischung nicht 100 Gew.-% sondern nur einen Anteil (angenommen hier nur 53 Gew.-%) ausgemacht hat, müssen die Datenpunkte mit diesem Anteil (hier 0,53) multipliziert werden. Man erhält Abbildung 22, in der der Klinker mit seiner tatsächlichen Kornverteilung im Gemisch dargestellt ist.

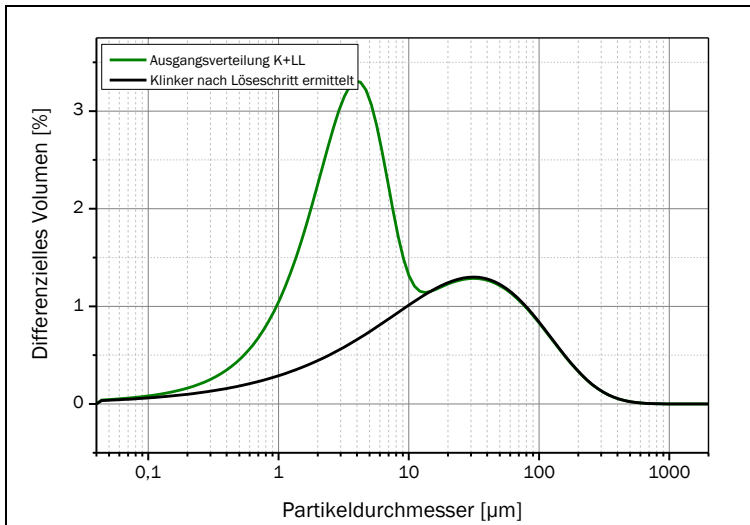


Abbildung 22: Wie Abbildung 21, nur mit normierter Kornverteilung des Klinkers

Die Korngrößenverteilung des fehlenden Kalksteins (Trennungsgang) ist nun als Differenz der Ausgangskurve und der Verteilungskurve des Klinkers zu berechnen. Zur Erlangung der Kalksteinmehlfraktion wird die Klinkerverteilung von der Ausgangsverteilung subtrahiert. Nachfolgend ist das LL bereits auf die Y-Achse normiert (Abbildung 23).

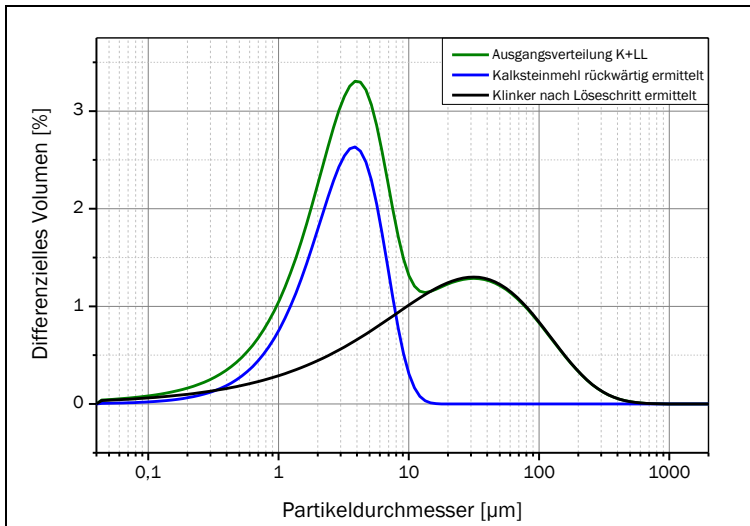


Abbildung 23: Wie Abbildung 22, aber mit rückwärtig ermittelter KGV des Kalksteinmehls. Addiert man die Verteilungskurven von Klinker und Kalksteinmehl, so resultiert immer exakt die Ausgangsverteilung des Zementes.

An dieser Stelle wäre der Trennungsgang im Normalfall beendet, da die Einzelverteilungen der Hauptbestandteile bestimmt wurden. Es wird weiter gezeigt, dass die rückwärtige Bestimmung der Hauptbestandteile korrekt arbeitet, indem davon ausgegangen wird, dass der Zement aus zwei getrennt vermahlenden Hauptbestandteilen gemischt wird, deren Referenzkorngößenverteilung nun zum Vergleich bekannt seien.

Vergleicht man in diesem Beispiel nun die so ermittelten Verteilungskurven für LL und K aus dem Kompositzement mit Referenzmessungen der Ausgangsstoffe, so erscheinen die Verteilungskurven zu niedrig (Abbildung 24). Da die ermittelten Hauptbestandteile hier nur mit ihrem gewichtsspezifischen Anteil im Kompositzement dargestellt sind (53 und 47 Gew.-%), erscheint dies logisch.

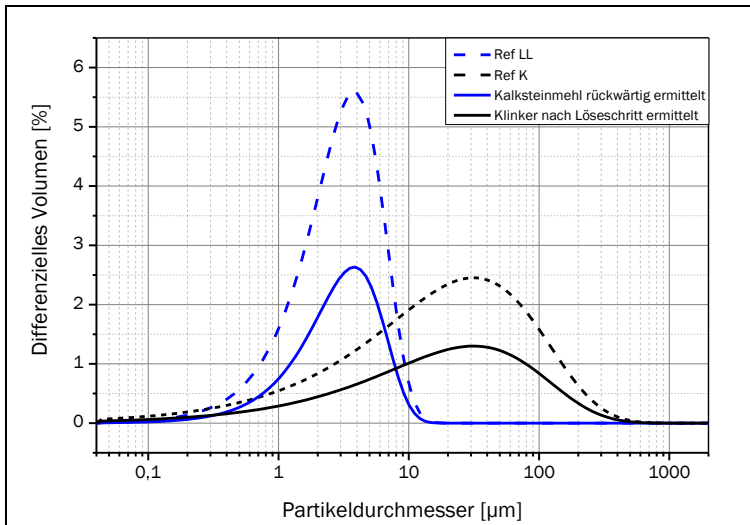


Abbildung 24: Wie Abbildung 23, mit normierter KGV des Kalksteinmehls

Damit ein Vergleichswert zur Referenzmessung erhalten wird, muss jeder Datenpunkt der einzelnen Verteilungen für das rückwärtig ermittelte Kalksteinmehl durch den Gewichtsanteil des Lösevorganges dividiert werden ($\frac{y}{0,47}$) (Gew.-% Anteil LL) und der Klinker in seiner ursprünglichen, unveränderten Kornverteilung aus Schritt 1 angegeben werden, da er hier noch nicht auf seinen Anteil normiert war. In Abbildung 25 sind die so bestimmten Kornverteilungen mit den Referenzen im Vergleich dargestellt.

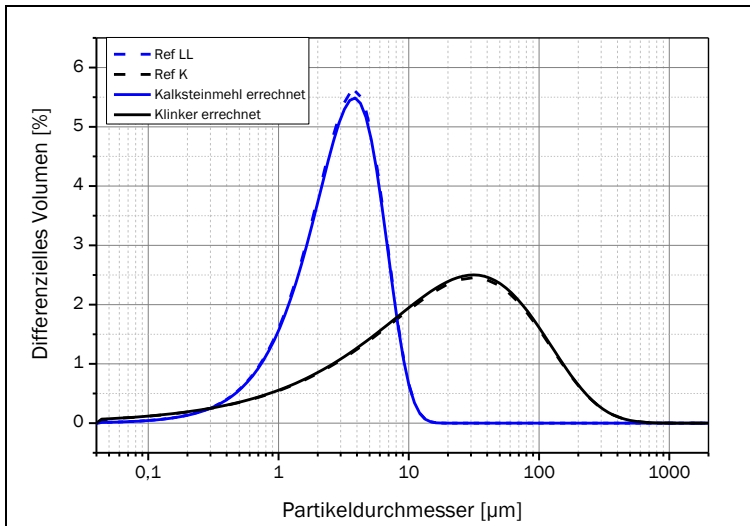


Abbildung 25: Wie Abbildung 24, im Vergleich der eingesetzten Komponenten mit 3 % Abweichung (Fehlerveranschaulichung)

Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen.

Zur Veranschaulichung ist bei diesem Beispiel beim Gewichtsanteil der Hauptbestandteile ein Fehler von +3 Gew. % beim Klinker und folglich -3 Gew.-% beim Kalksteinmehl beabsichtigt eingebaut worden. Die simulierten Anfangsdaten wurden mit Anteilen von je 50 Gew.-% erstellt. Diese hier bewusst eingebaute Fehleinschätzung zeigt deutlich die Fehlerunanfälligkeit dieser Methode, da die Abweichungen der Korngrößenverteilungen in Abbildung 25 mit dem bloßen Auge nur schwer auszumachen sind.

Berechnet werden die Kornverteilungen rückwärtig nach Formel 9. Hier ist das Beispiel für einen ersten Trennschritt (Kalksteinmehl von Resthauptbestandteilen) gezeigt.

$$\int_{0\mu m}^{2000\mu m} Y(Edukt) - (1 - \text{Anteil LL}(\%)) \cdot (Y(\text{Zwischenprodukt1})) \quad (9)$$

Verändert nach [Uns16]

Hierbei werden in einem ersten Schritt die Zwischenproduktkurven in ihrer Peakhöhe verkleinert. Der Faktor ergibt sich dabei rechnerisch aus dem Resthauptbestandsanteil $(1 - \text{Anteil LL})$ multipliziert mit der Zwischenproduktkurve, wie bereits erklärt.

Die so normierte Kurve wird (in diesem Fall) von der vorhergehenden Dichteverteilungskurve (hier die Ausgangskurve) subtrahiert. Man erhält eine Differenz beider Kornverteilungskurven, die die Dichteverteilung des Kalksteinmehls darstellen. Als Beispiel ist hierfür ein realer Zement in Abbildung 26 analysiert worden.

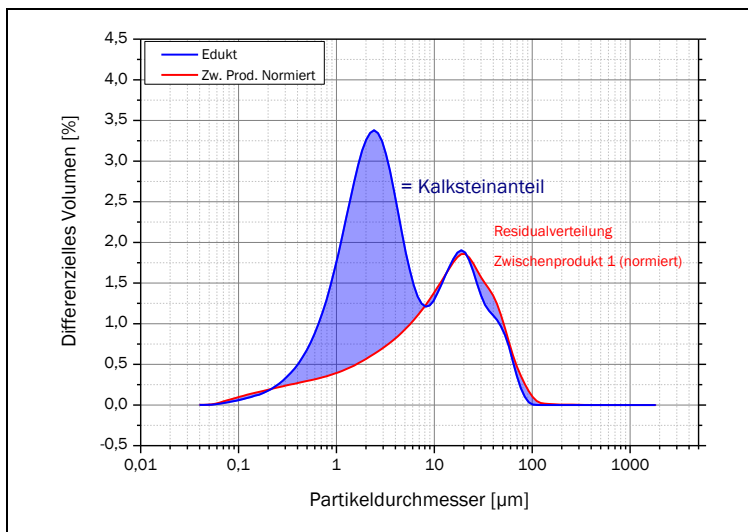


Abbildung 26: Verändert nach [Uns16]

Die resultierende Kornverteilung für das Kalksteinmehl ist auf ihren Anteil normiert. Das heißt, mit ihrem reziproken Gew. %-Anteil multipliziert. Daher zeigt die Summenkurve einen Gew. %-Anteil von 100 %. Bei einem Laborzement bekannter Zusammensetzung kann die erhaltene Kornverteilung direkt mit einer Referenzmessung des Reinstoffes verglichen werden.

Entscheidend für die korrekte rückwärtige Bestimmung sind, neben präzisen lasergranulometrischen Messungen, kornverteilungsneutrale Trennschritte.

Die Filtration nach den einzelnen Trennschritten darf ebenso keinen Einfluss auf die Kornverteilung haben.

4.3.2 Filterpapier

Die korrekte Auswahl des Filtermediums ist entscheidend. Bei Wahl eines unbrauchbaren (d. h. schwer benetzbaren oder undurchlässigen) Filters dauert die Filtration teilweise Stunden, was negative Einflüsse auf die Kornverteilungen der einzelnen Hauptbestandteile hat.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nahezu alle handelsüblichen Filterpapiere und Fritten getestet, da immer wieder das Problem einer zu langsamen Filtration oder komplett unmöglicher Filtration auftrat.

Wird beispielsweise eine Glasfritte der Porosität 4 verwendet, so lassen sich alle Partikel von Interesse zurückhalten, jedoch verstopft die Fritte schon nach drei- bis viermaligem Benutzen nahezu vollständig und die Filtration kann mehrere Stunden dauern. Grund hierfür sind gelöste SiO_2 -Bestandteile, die in den Poren der Fritte gelartige Strukturen ausbilden und sie verstopfen.

Nimmt man hingegen ein Blauband- oder Schwarzbandfilterpapier, so zeigt sich ein Verstopfen, sobald sich ein dünner Filterkuchen ausgebildet hat. Während die EDTA-Lösung noch gut filtrierbar ist, kann mit diesen Filterpapieren die Ethylenglykolfiltration (beim Löseschritt des Kalksteinmehls) kaum durchgeführt werden.

Es hat sich herausgestellt, dass Glasfaserfilterpapiere am besten geeignet sind. Die Filtration dauert nicht lange (ca. 10 min/ 250 mL) und Partikel bis $0,5\ \mu\text{m}$ werden nahezu vollständig zurückgehalten. Dabei kann zwischen zwei Sorten von Glasfaserfilterpapieren, eines nur aus Glasfasern bestehend (gepresst) und eines mit Stärke als Bindemittel, gewählt werden. Beide haben Vor- und Nachteile. Während das gepresste Filterpapier sehr anfällig gegen Zerreißen ist, zum Beispiel durch Berührung mit Händen oder dem Spatel, ist das gestärkte Papier sehr viel widerstandsfähiger, jedoch etwas langsamer in der Filtration.

Glasfasern haben den entscheidenden Vorteil, dass sie während der Filtration (max. 30 min) nicht mit den Lösemitteln reagieren und zudem durch ihre geringe Oberfläche und definierte Porenweite immer genügend Möglichkeiten bieten, auch viskosere Flüssigkeiten hindurchzulassen und nicht durch Gele zu verstopfen.

Deshalb wurde in dieser Arbeit mit den zwei erwähnten Glasfaserfilterpapieren gearbeitet. Sie wurden in eine Filternutsche mit 90 mm Durchmesser gespannt.

Es handelt sich um eine Filternutsche der Firma General Electric Typ „3 Piece Filter Holder“. Bei dem Filterpapier wurde stets „MN 85/90“ und „MN 85/90 BF“ der Firma „Macherey-Nagel“ (gestärkt und ungestärkt) verwendet.

4.3.3 Verwendete Hauptbestandteile

Neben Klinker, der in regelmäßigen Abständen frisch bezogen wurde, um eine Hydratation auszuschließen, wurden verschiedene Hauptbestandteile in dieser Arbeit verwendet. Nachfolgend sind die chemisch-mineralogischen Analysen der Hauptbestandteile dargestellt.

Die Zusammensetzungsbereiche der einzelnen Hauptbestandteile wurden bereits in Abbildung 2 grafisch dargestellt. Deshalb wird hier im Weiteren darauf verzichtet, eine exakte Zusammensetzungsbandbreite der einzelnen Hauptbestandteile anzugeben, da diese je nach Quelle auch leicht variiert.

Bei den verwendeten Klinkern handelte es sich um CEM I Produkte, die als CEM I 42,5 bzw CEM I 52,5 N oder R gekennzeichnet waren. Die chemisch-mineralogische Zusammensetzung im Klinker/CEM I ist bekannt und deren geringe Fluktuation spielen für die Trennungsgänge nur eine untergeordnete Rolle. Deshalb sollen an dieser Stelle die Zusammensetzungen der Klinker nicht weiter betrachtet werden. Bei den anderen Hauptbestandteilen sind diese Fluktuationen deutlich größer. Um Vergleichbarkeit der hier verwendeten Hauptbestandteile zu ermöglichen, werden im Nachfolgenden sowohl Rietveldanalysen zur Phasenbestimmung als auch Röntgenfluoreszenzanalysen jedes Hauptbestandteils angegeben. Die Röntgendiffraktogramme sind dem Anhang zu entnehmen.

Chemisch-mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Silicastaub D1

Der hier verwendete Silicastaub besitzt einen amorphen Anteil von nahezu 100 %. Eine Auswertung der Röntgendiffraktometrie war daher nicht möglich.

Deshalb kann von dem hier verwendeten Silicastaub nur eine Röntgenfluoreszenzanalyse (Tabelle 2) angegeben werden.

Tabelle 2: Röntgenfluoreszenzanalyse D1

Element (als Oxid)	Anteil [Gew.-%]
SiO ₂	98,9
Na ₂ O	0,301
CaO	0,168
K ₂ O	0,0635
TiO ₂	0,0292
SO ₃	0,0199
BaO	0,00712
SrO	0,00576
P ₂ O ₅	0,00483
MnO	0,00354
CuO	0,00329
CoO	0,00282
ZnO	0,00273
Cr ₂ O ₃	0,00249
NiO	0,00114

Chemisch-mineralogische Zusammensetzung der verwendeten Steinkohlenflugaschen V 1-4

Die Rietveldanalyse, die mithilfe des Röntgendiffraktogramms (XRD) erstellt wurde, lieferte für die Steinkohlenflugasche V1 nachfolgende Ergebnisse (Tabelle 3).

Tabelle 3: Rietveldanalyse Flugasche V1

Röntgenphase	Anteil [Gew.-%]
Quarz	7,9
Periklas	0,3
Hämatit	0,7
Mullit	20,5
Aluminiumphosphat	0,8
Sylvin	0,1
Hätrurite	1,0
Amorph	68,6

Die Röntgenfluoreszenzanalyse der Steinkohlenflugasche V1 sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Röntgenfluoreszenzanalyse V1

Element (als Oxid)	Anteil [Gew.-%]
SiO ₂	50,1
Al ₂ O ₃	26,4
CaO	7,95
Fe ₂ O ₃	5,71
K ₂ O	1,59
TiO ₂	1,37
MgO	1,27
P ₂ O ₅	1,08
Na ₂ O	0,442
SO ₃	0,246
SrO	0,242
BaO	0,209
ZrO	0,0639
MnO	0,045
Cr ₂ O ₃	0,0329
V ₂ O ₅	0,0335
ZnO	0,0217
NiO	0,0148
CuO	0,002

Ebenso wurde für die Steinkohlenflugasche V2 eine chemisch mineralogische Analyse (XRD + Rietveldverfeinerung) vorgenommen.

Die Rietveldanalyse ist in Tabelle 5 zu finden, der sich Tabelle 6 mit den Röntgenfluoreszenzerggebnissen anschließt.

Tabelle 5: Rietveldergebnisse V2

Röntgenphase	Anteil [Gew.-%]
Quarz	12,3
Magnesioferrit	0,6
Mullit	6,0
Amorph	81,1

Tabelle 6: Röntgenfluoreszenzanalyse V2

Element (als Oxid)	Anteil [Gew.-%]
SiO ₂	60,2
Al ₂ O ₃	20,9
Fe ₂ O ₃	7,58
K ₂ O	2,33
CaO	2,28
MgO	1,61
Na ₂ O	1,21
TiO ₂	0,925
P ₂ O ₅	0,260
SO ₃	0,124
BaO	0,103
MnO	0,0635
SrO	0,0497
V ₂ O ₅	0,0458
ZrO	0,0292
Cr ₂ O ₃	0,0278
ZnO	0,0253
NiO	0,0103

Weiter sind die röntgenografischen Ergebnisse (XRD + Rietveldverfeinerung) der Steinkohlenflugasche V3 dargestellt, (Tabelle 7 und Tabelle 8).

Tabelle 7: Rietveldergebnisse V3

Röntgenphase	Anteil [Gew.-%]
Quarz	9,7
Calciumcarbonat	0,1
Periklas	0,3
Anhydrit	0,6
Hämatite	1,0
Magnesioferrit	1,4
Mullit	6,8
Amorph	80,2

Tabelle 8: Röntgenfluoreszenzanalyse V3

Element (als Oxid)	Anteil [Gew.-%]
SiO ₂	52,5
Al ₂ O ₃	21,4
Fe ₂ O ₃	8,97
CaO	5,33
K ₂ O	2,59
MgO	1,91
Na ₂ O	1,75
TiO ₂	0,883
SO ₃	0,653
P ₂ O ₅	0,481
BaO	0,227
SrO	0,181
MnO	0,0542
ZrO	0,0248
Cr ₂ O ₃	0,02
NiO	0,0129
CuO	0,00535

Als letzter Vertreter der Steinkohlenflugaschen ist V4 analysiert worden. Nachfolgend sind die Rietveld und die Röntgenfluoreszenzergebnisse zu sehen (Tabelle 9 und Tabelle 10).

Tabelle 9: Rietveldergebnisse V4

Röntgenphase	Anteil [Gew.-%]
Calciumcarbonat	0,4
Anhydrit	0,8
Quarz	2,0
Mullit	1,1
Hedenbergit	0,9
Amorph	94,8

Tabelle 10: Röntgenfluoreszenzanalyse V4

Element (als Oxid)	Anteil [Gew.-%]
SiO ₂	50,3
Al ₂ O ₃	27,4
Fe ₂ O ₃	5,46
K ₂ O	4,26
CaO	3,12
TiO ₂	1,2
Na ₂ O	1,31
MgO	1,61
P ₂ O ₅	0,944
SO ₃	0,386
BaO	0,147
ZnO	0,13
V ₂ O ₅	0,0885
MnO	0,0749
SrO	0,0644
Cr ₂ O ₃	0,0503
PbO	0,0465
NiO	0,0355
ZrO	0,0308
CuO	0,019

Auch die Hüttensande wurden auf ihre chemisch-mineralogische Zusammensetzung untersucht. Neben einem Hüttensand S1 wurde auch ein Hüttensand S2 verwendet.

Zunächst sind die röntgenografischen Analysen (XRD + Rietveldverfeinerung) des Hüttensands aus Duisburg dargestellt (Tabelle 11 und Tabelle 12).

Tabelle 11: Rietveldergebnisse S1

Röntgenphase	Anteil [Gew.-%]
Calcit	1,3
Amorph	98,7

Tabelle 12: Röntgenfluoreszenzanalyse S1

Element (als Oxid)	Anteil [Gew.-%]
CaO	41,9
SiO ₂	36,6
Al ₂ O ₃	10,7
MgO	7,17
SO ₃	0,858
TiO ₂	0,624
K ₂ O	0,423
Fe ₂ O ₃	0,382
MnO	0,307
Na ₂ O	0,185
SrO	0,0501
P ₂ O ₅	0,0387
ZrO	0,0246

Auch mit dem Hüttensand S2 wurden röntgenografische Analysen durchgeführt, die in Tabelle 13 und Tabelle 14 dargestellt sind.

Tabelle 13: Rietveldergebnisse S2

Röntgenphase	Anteil [Gew.-%]
Calcit	1,6
Amorph	98,4

Tabelle 14 Röntgenfluoreszenzanalyse S2

Element (als Oxid)	Anteil [Gew.-%]
CaO	40,8
SiO ₂	38,6
Al ₂ O ₃	10,6
MgO	5,96
SO ₃	0,677
TiO ₂	0,851
K ₂ O	0,791
Fe ₂ O ₃	0,305
MnO	0,453
Na ₂ O	0,370
SrO	0,0497
P ₂ O ₅	0,0386
ZrO	0,0243

Zwei Phonolithmehle wurden auf ihre chemisch-mineralogische Zusammensetzung hin untersucht. Zum einem ein Phonolithmehl Q1 und eine weitere Phonolithmehlprobe Q2.

Zunächst sind die Rietveldanalyse und die Röntgenfluoreszenzanalyse des Phonolithmehls der Firma Hauri in Tabelle 15 und Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 15: Rietveldegebnisse Q1

Röntgenphase	Anteil [Gew.-%]
Calcit	4,8
Augit	8,0
Sanidin	29,2
Wollastonit	0,6
Natrolit	19,5
Christobalit	0,1
Muscovit	2,8
Orthoclas	9,2
Grossular	0,5
Perowskit	0,7
Amorph	24,7

Tabelle 16: Röntgenfluoreszenzanalyse Q1

Element (als Oxid)	Anteil [Gew. %]
SiO ₂	48
Al ₂ O ₃	17,4
CaO	9,37
Na ₂ O	7,3
K ₂ O	4,94
Fe ₂ O ₃	4,15
MgO	0,644
SrO	0,378
TiO ₂	0,337
BaO	0,307
MnO	0,281
SO ₃	0,157
P ₂ O ₅	0,119
ZrO	0,067
Nb ₂ O ₅	0,0596
ZnO	0,0328

Das Phonolithmehl Q2 ist ebenfalls chemisch-mineralogisch untersucht worden.

Es enthielt eine Röntgenphase, die nicht zugeordnet werden konnte. Aus diesem Grund sind auch die nachfolgenden Rietveldergebnisse nur unter Vorbehalt anzusehen, da eine quantitative Aussage eigentlich nur dann möglich ist, wenn alle Peaks im Diffraktogramm zugeordnet werden können. Da diese Phase aber im Bereich unter 0,5 Gew.-% liegen muss, wurde dennoch eine Rietveldanalyse angefertigt, um einen groben Überblick zu gewährleisten.

Tabelle 17: Rietveldergebnisse Q2 (unter Vorbehalt)

Röntgenphase	Anteil [Gew.-%]
Calcit	0,5
Quarz	0,2
Albit	30,0
Mikroclin	15,1
Analcim	5,3
Anorthoclas	20,6
Vermiculit-Mg	0,6
Magnesiochloritoid	7,5
Amorph	20,0

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse für Q2 sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18; Röntgenfluoreszenzanalyse Q2

Element (als Oxid)	Anteil [Gew.-%]
SiO ₂	57
Al ₂ O ₃	17,7
Na ₂ O	8,63
K ₂ O	6,7
Fe ₂ O ₃	2,99
CaO	1,79
TiO ₂	0,501
MgO	0,438
MnO	0,345
ZrO	0,165
Rb ₂ O	0,072
P ₂ O ₅	0,0644
CuO	0,061
Nb ₂ O ₅	0,0384
BaO	0,035
ZnO	0,0267
SrO	0,00812

Als Vertreter des rheinischen Trass wurde P1 verwendet. Die röntgenografischen Analysen sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 wiedergegeben.

Tabelle 19: Rietveldergebnisse P1

Röntgenphase	Anteil [Gew.-%]
Calcit	0,9
Quarz	8,9
Albit	3,1
Analcim	9,2
Biotit	6,4
Illit	15,2
Sanidin	22,3
Clinochlor	2,1
Cordierit	0,2
Philipsit	4,8
Chabazit	1,1
Amorph	25,9

Tabelle 20: Röntgenfluoreszenzanalyse P1

Element (als Oxid)	Anteil [Gew.-%]
SiO ₂	52,4
Al ₂ O ₃	17,2
K ₂ O	5,99
Fe ₂ O ₃	5,22
CaO	4,77
Na ₂ O	3,95
MgO	1,54
TiO ₂	0,726
MnO	0,209
SO ₃	0,203
P ₂ O ₅	0,176
SrO	0,0932
BaO	0,0876
ZrO	0,0536
Cr ₂ O ₃	0,0196
ZnO	0,0163
NiO	0,00575
CuO	0,0032

Auch der in dieser Arbeit verwendete Kalkstein LL1 wurde chemisch mineralogisch untersucht. Da dieser in verschiedensten Feinheiten verwendet wurde, ist nur eine röntgenografische Analyse notwendig.

Diese ist in Tabelle 21 und Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 21: Rietveldergebnisse LL1

Röntgenphase	Anteil [Gew.-%]
Calcit	94,1
Dolomit	0,3
Phlogotit	0,8
Amorph	4,8

Tabelle 22: Röntgenfluoreszenzanalyse LL1

Element (als Oxid)	Anteil [Gew.-%]
CaO	55,1
CO ₂	43,6
MgO	0,437
SiO ₂	0,41
Al ₂ O ₃	0,125
Na ₂ O	0,118
Fe ₂ O ₃	0,0574
SO ₃	0,0256
K ₂ O	0,0217
SrO	0,00199
TiO ₂	0,0169
P ₂ O ₅	0,00955
MnO	0,00293

Als Vertreter der getemperten Puzzolane wurde ein kaolinreicher gebrannter Ton Q(CC) verwendet.

Die chemisch-mineralogischen Untersuchungen sind nachfolgend in Tabelle 23 und Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 23: Rietveldergebnisse Q(CC)

Röntgenphase	Anteil [Gew.-%]
Quarz	26
Branntkalk	0,1
Hämatit	5,4
Mullit	7,1
Rutil	0,2
Hercynit	1,7
Amorph	59,6

Tabelle 24: Röntgenfluoreszenzanalyse Q(CC)

Element (als oxid)	Anteil [Gew.-%]
SiO ₂	60
Al ₂ O ₃	22,6
Fe ₂ O ₃	10,9
K ₂ O	3,12
TiO ₂	1,28
MgO	0,581
CaO	0,398
Na ₂ O	0,124
Cr ₂ O ₃	0,0495
ZrO	0,0363
P ₂ O ₅	0,0347
BaO	0,0341
V ₂ O ₅	0,0219
MnO	0,0184
NiO	0,0172
ZnO	0,015
SrO	0,00721

4.3.4 Silicastaub (D)

Bei Silicastaub handelt es sich um nahezu reines Siliziumdioxid, das entweder bei der Siliziumherstellung oder der Herstellung von Eisensiliziumlegierungen aufgefangen werden kann. Er ist amorph und weist puzzolanische Eigenschaften auf. Da er ausschließlich aus Siliziumdioxid besteht (abgesehen von kleinsten Verunreinigungen), kann er genau zudosiert werden, um so mit Portlandit CSH-Phasen im Beton zu bilden. Deshalb wird er häufig zur Herstellung von hochfesten und ultrahochfesten Betonen genutzt. Silicastaub ist mit einem Preis von rund 70 - 80 Euro je Tonne jedoch nicht preiswert, da Klinker selbst nur einen Gegenwert von ca. 70 Euro je Tonne besitzt.

Bei der Untersuchung von Silicastaub ist besonders auf die Feinheit des Stoffes zu achten. Im Normalfall liegen alle Partikel bei knapp unter $3\text{ }\mu\text{m}$ mit einem Peakmaximum bei $0,3\text{ }\mu\text{m}$ – $0,8\text{ }\mu\text{m}$.

Ist kein Tensid als „Oberflächenbenetzer“ vorhanden, führt dies bei Kontakt mit Wasser oder im Trennungsgang mit einem Trennmittel sofort zu einer ungewollten Agglomeration des Silicastaubes, die nicht reversibel ist. Daher muss stets auf eine Zugabe von z. B. Natriumdodecylsulfat (SDS) geachtet werden. Selbst in trockenem Zustand neigt der Silicastaub zu einer „Knollenbildung bis zu 10 mm“ [Dur17]

Mit Hilfe des Tensids konnte jedoch sehr einfach nach dem Prinzip des ersten Trennungsganges eine Trennung von Klinker und Silicastaub (D1) dadurch vorgenommen werden, dass der EDTA-Lösung etwas SDS beigemischt wurde. Hierfür wurden in 50 mL der EDTA-Lösung aus [DIN EN 196-4] in 800 mL dest. H_2O mit 0,5 g Sodiumdodecylsulfat (SDS, auch Natriumlaurylsulfat) gegeben und solange gerührt, bis das SDS gelöst war. Anschließend wurde ein inniges Gemisch aus 0,75 g Silicastaub und 0,75 g Klinker dazugegeben und das Gemisch für 1 Stunde gerührt. Hiernach wurden mittels Vakuumfiltration die verbleibenden Partikel auf einem Glasfaserfilterpapier aufgefangen und mit dest. H_2O gewaschen. Hierbei ist darauf zu achten, dass so lange gewaschen wird, bis das Waschwasser nicht mehr schäumt, d. h. das Tensid folglich vollständig abgewaschen wurde.

Hiernach wird ohne genaue Auswaage ein Teil des gewaschenen Produktes in Wasser dispergiert und im Lasergranulometer vermessen. Dadurch ist zwar eine exakte Auswaage unmöglich, es kann jedoch die exakte Kornverteilung des Silicastaubs festgestellt werden, wie in Abbildung 27 zu sehen ist. Durch ein Trocknen würde wiederum ein Verklumpen des Silicastaubs angeregt werden, sodass zwar die exakte Auswaage, aber nicht die tatsächliche Kornverteilung resultiert.

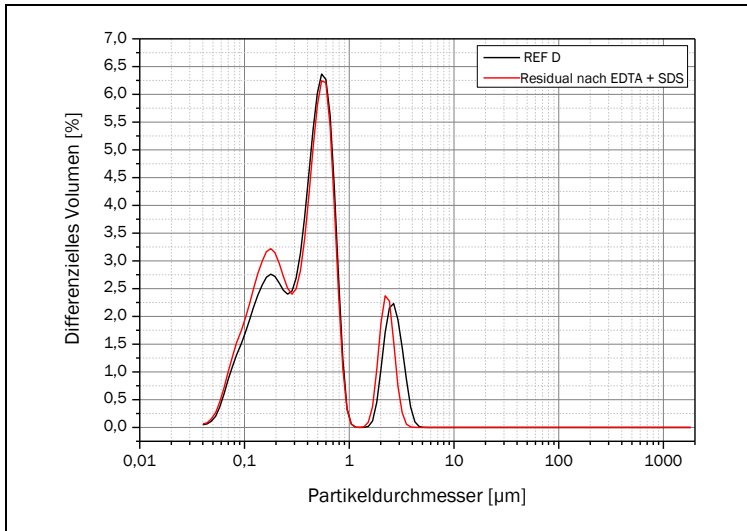


Abbildung 27: Silicastaub, in schwarz die Referenz, in rot das Produkt des Trennungsganges

Als mögliche Lösung ist zu erwähnen, dass zwei Ansätze zeitgleich getrennt werden. Einer wird getrocknet und für die exakte Auswaage, während der Andere direkt in nassem Zustand vom Filterpapier herunter per Laserbeugung auf die Korngrößenverteilung hin analysiert wird.

Ein zweiter Ansatz könnte daraus resultieren vom Filterpapier exakt ein Viertel des Filterkuchens abzunehmen und die Auswaage des verbleibenden dreiviertel Filterkuchens am Ende mit $\frac{4}{3}$ zu multiplizieren. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass es sich hierbei nicht um eine exakte Auswaage handeln kann.

Dieses Verfahren funktioniert nur bei einheitlich hohem Filterkuchen und sauberem Entfernen von exakt einem Viertel des Produktes. Deshalb wird die aufwändigere, erste Variante bevorzugt.

Die Kornverteilung des Silicastaubs wird direkt gemessen, während die Kornverteilung des Klinkers analog zu 4.3.1 rückwärtig bestimmt werden kann.

Der Trennungsgang ist in Abbildung 28 schematisch dargestellt.

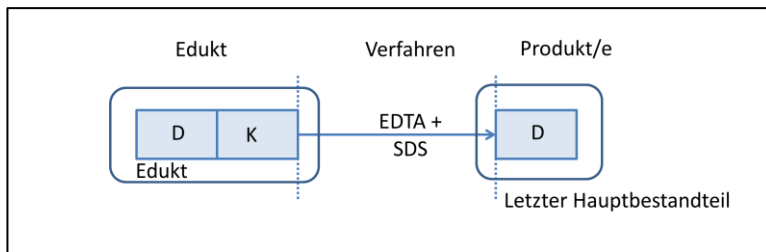


Abbildung 28: Trennungsgang des Zweistoffgemisches aus Klinker und Silicastaub

4.3.5 Steinkohlenflugasche (V)

Bei Steinkohlenflugasche handelt es sich um einen Zementhauptbestandteil, der bei der Verfeuerung von Steinkohle entsteht. Steinkohle wird heutzutage in staubgefeuerten Turmkesseln oder Wirbelschichtkesseln verfeuert. Ein großer Teil der Asche fällt als Bettasche an. Diese Asche ist für die Herstellung von Zement bislang unbrauchbar, während ein anderer Teil der Asche den Ofen im Abgassystem verlässt. Die nachgeschalteten Elektrofilter entziehen diese Asche dem Abgasstrom und reinigen das Abgas von Feststoffpartikeln. Steinkohlenflugasche besteht zumeist aus hohlkugelförmigen Partikeln. Der Grund hierfür liegt in deren Entstehung selbst. Als kleine flüssige Tropfen verlässt die Asche den Feuerungsbereich. Durch die Erstarrung in der Schwebelage formen sich auf diese Weise Kugeln, welche in kühleren Bereichen des Abgassystems schnell erstarren. Daher besitzt Steinkohlenflugasche einen hohen amorphen Anteil. Im Wesentlichen besteht sie, je nach Kohlenart, aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid und Calciumoxid sowie einigen Nebenelementen [Bel03].

Um die Steinkohlenflugasche in den aktuellen Trennungsgang integrieren zu können, wurden Vorversuche zu deren Löslichkeit unternommen. Hierfür wurden von den Referenzflugaschen V1 bis V4 jeweils zwei Gramm in 50 mL verschiedener Säuren dispergiert. Zeitgleich wurden derselben Säure zwei Gramm von den Hüttensanden S1 und S2 (der zuvor noch verbleibenden Spezies des Trennungsganges) jeweils auf die Löslichkeit hin untersucht.

Zusätzlich wurde untersucht, inwiefern sich die anderen Arbeitsschritte, (Tempern bei 600 °C im Vakuum und Behandeln mit der EDTA-Waschlösung), auf die Flugasche auswirken.

Sowohl das Tempern und Waschen mit Glykol, als auch das Laugen mit der EDTA-Waschlösung brachten nur sehr geringe Gewichtsabnahmen der Steinkohlenflugasche im Bereich 0,1 - 0,2 Gew.-% mit sich. Auch die lasergranulometrische Untersuchung (vorher-nachher-Vergleich) zeigte keine Veränderung der Korngrößenverteilung.

Hierbei sei erwähnt, dass es sich bei Steinkohlenflugasche um ein sehr heterogenes Material handelt, bei dem es so gut wie ausgeschlossen ist, zwei exakt identische lasergranulometrische Messungen zu erhalten, selbst wenn nur eine Referenz vermessen wird. Der D50-Wert der Steinkohlenflugasche variierte bei den verwendeten Flugaschen zwischen 10 µm und 18 µm, die Standardabweichungen der jeweiligen D50-Werte, bestimmt an 4 - 6 Einzelmessungen, bewegt sich zwischen 2,87 % und 6,45 %.

Nachdem die Flugasche zwei Stunden unter ständigem Rühren in der Säure verblieb, wurde sie in einer Filternutsche mit Glasfaserfilter (Kap. 4.1.2) von der Säure getrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 60 °C wurde das Gewicht der verbleibenden Partikel ermittelt.

Schon hier zeigten sich große Unterschiede zwischen den verwendeten Säuren. Bei den Säuremischungen, bei denen weniger als 90 % der Steinkohlenflugasche verblieb, wurden keine lasergranulometrische Untersuchungen vorgenommen.

Zusätzlich musste der Hüttensand durch die Säure möglichst vollständig aufgelöst werden. Hier mussten mindestens 95 % aufgelöst werden, um überhaupt von einem geeigneten Lösungsmittel zu sprechen.

Es wurden verschiedene Säuren und deren Konzentration getestet. Die Säureergebnisse sind in Tabelle 25 zusammengefasst und zeigen die Ergebnisse der Flugasche Staudinger. In Kontrast zur [DIN EN 196-4] konnte mittels verdünnter Salpetersäure sehr wohl ein beträchtlicher Anteil der Flugasche gelöst werden. Die Norm beschreibt die Flugasche jedoch als nicht löslich in verdünnter Salpetersäure.

Tabelle 25: Löslichkeit von Flugasche und Hüttensand in verschiedenen Säuren

Säure, Konzentration, Menge	V (ungelöst)	S (gelöst)
(2 Teile HNO ₃ konz. + 8 Teile dest. H ₂ O) 50 mL	67 %	100 % (Gel)
(2 Teile HNO ₃ konz. + 8 Teile dest. H ₂ O) 150 mL	64 %	99 %
Essigsäure (1M) 50 mL	84 %	100 % (Gel)
Essigsäure (0,5 M) 50 mL	89 %	100 % (Gel)
Essigsäure (0,1 M) 50 mL	92 %	Gel + Rest
Citronensäure (pH 6) 50 mL	97,5 %	2,8 %
Citronensäure (pH 4,5) 50 mL	95 %	100 % (Gel)
Citronensäure (0,5 M) 50 mL	90 %	100 %
Citronensäure (0,15 M) 50 mL	97 %	100 %
Citronensäure (0,1 M) 50 mL	97 %	100 % (Gel)
Citronensäure (0,05 M) 50 mL	97 %	Gel+ Rest

Es stellte sich heraus, dass 0,15 molare Citronensäure das beste Resultat lieferte. Hierfür wurden in weiteren Versuchen pro 2 g Hüttensand 200 mL dieser Säurelösung verwendet. Das Gemisch wird anschließend 30 Minuten lang mit einem Magnetrührer gerührt, mittels Vakuumfiltration (Kap. 4.3.2) von der Waschlösung befreit und anschließend zweimal mit je 50 mL dest. H₂O gewaschen und dann zur besseren Trocknung einmalig mit 25 mL Ethanol gewaschen. Dies erleichtert die Trocknung im Trockenschrank bei 60 °C.

Das Ergebnis des Trennungsganges S+V ist in Abbildung 29 veranschaulicht.

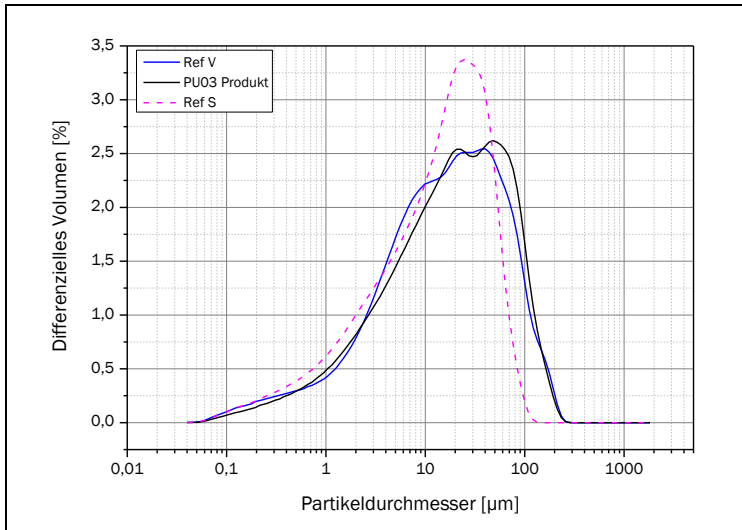


Abbildung 29: Produkt PU03 des Trennschrittes RefV und Ref S

Die Trennung von Hüttensand und Flugasche kann als erfolgreich angesehen werden. Die Produktkurve und die Referenzkurve der Flugasche stimmen überein. Röntgenographische Untersuchungen erbrachten aufgrund des geringen kristallinen (und hohen amorphen) Anteils der Flugasche keine eindeutigen Ergebnisse. Es konnte somit nicht röntgenographisch bestimmt werden, ob das verbleibende Produkt tatsächlich nur Flugasche ist. Jedoch zeigen Farbe und die Reaktion mit Säure, dass es sich um Flugasche handeln muss. Auch für die anderen Flugaschen fielen die Ergebnisse nahezu identisch aus.

Anschließend wurde ein Gemisch aus K und V hergestellt, um die Eignung des EDTA-Trennungsganges (siehe Kap. 4.3.4) auch bei Flugasche zu überprüfen. Es wurde ein inniges Gemisch aus 0,835 g Ref K und 0,805 g Ref V hergestellt und wie in Kap. 4.3.1 beschrieben mit der EDTA-Lösung behandelt und aufgearbeitet. Es ergab sich eine Rückstandsmenge von 0,806 g was einer Abweichung von 0,1 Gew.-% entspricht.

Es wurde auch ein Löseversuch nur mit Flugasche in EDTA unternommen. Hierin lösten sich nur 3 Gew.-% der Flugasche. Die Kornverteilungen spiegeln nahezu

perfekt die Kornverteilungskurven der Flugasche wieder. Dies ist in Abbildung 30 zu erkennen.

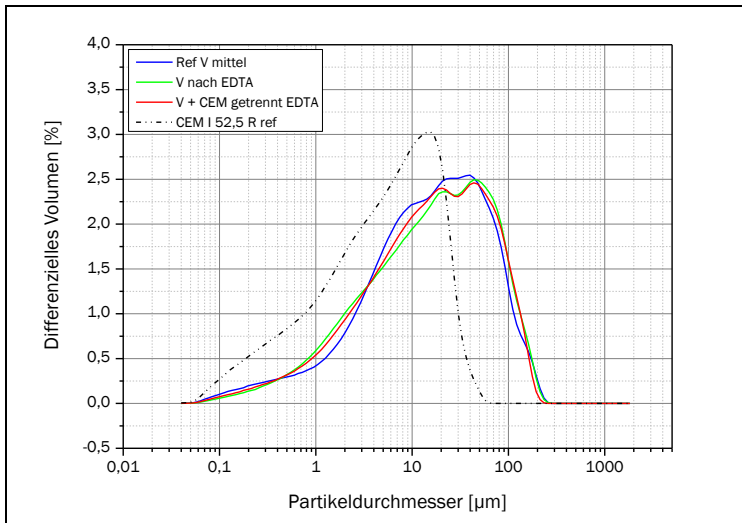


Abbildung 30: Löseschritt Klinker und Flugasche, mit Vergleich der Referenzflugasche und des Referenzklinkers

Anschließend sollte ein Dreistoffgemisch aus Klinker, Hüttensand und Flugasche mittels EDTA-Lösung im ersten Schritt und Säurewaschung mittels 0,15 molarer Citronensäure im zweiten Schritt vollzogen werden. Hierfür wurden 0,5 g Klinker mit 0,5 g Hüttensand und 0,5 g Flugasche gemischt. Nach den zwei bereits beschriebenen Trennmethode der EDTA-Lösung des Klinkers im ersten Schritt und der Säurelösung im zweiten Schritt, jeweils mit Vakuumfiltration, blieb das in Abbildung 31 dargestellte Produkt zurück. Wie deutlich zu erkennen ist, stellt es mit höchster Genauigkeit die Flugasche dar, während mit Hüttensand und Klinker keine Übereinstimmungen der Peaks zu finden sind. Da eine röntgenographische Bestimmung an dieser Stelle aufgrund des hohen amorphen Anteils nicht zielführend ist, wurde auf eine weitere Charakterisierung des Materials verzichtet.

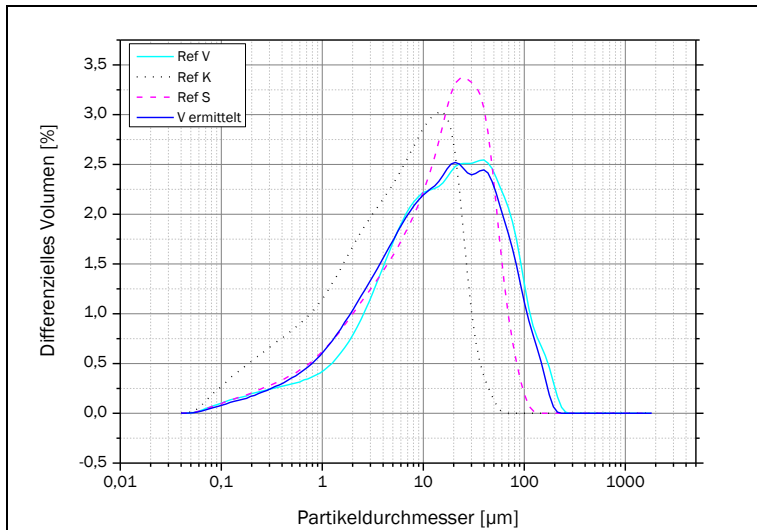


Abbildung 31: Trennung des Dreistoffgemisches K, S und V und der Kornverteilung des Produktes

Anschließend sollte auch Kalksteinmehl in den Trennungsgang integriert werden. Um die Trennbarkeit eines Vierstoffgemisches zu bestätigen, wurde eine Mischung aus K, S, V und LL getestet. Hierfür wurden 3,0 g K; 3,0 g S; 3,0 g V und 3,0 g LL im Vakuumofen bei 600 °C entsäuert.

Nach der Entsäuerung wurde das entstandene CaO mittels warmem Glykol [EN 1744-1] entfernt (Kap. 3.7) und die Residualkornverteilung von Zwischenprodukt 1 mittels Lasergranulometer bestimmt.

Am erhaltenen Zwischenprodukt 1 wurde die EDTA-Trennung vorgenommen, um die Klinkerbestandteile aufzulösen. Nach 2-stündigem Rühren in der EDTA-Lösung, Filtration und Trocknung des Rückstandes wurde eine Korngrößenverteilung von Zwischenprodukt 2 aufgezeichnet, um rückwärtig die Kornverteilung des Klinkers ermitteln zu können.

Abschließend wurde das Zwischenprodukt 2 mit 0,15 M Citronensäure im Überschuss behandelt, um den Hüttensand aufzulösen und nur die Flugasche zurückzubehalten. Auch hier wurde die verbleibende Lösung filtriert und der Rückstand getrocknet, um ihn gravimetrisch und lasergranulometrisch zu bestimmen. Die Hüttensand-KGV kann hieraus rückwärtig ermittelt werden,

während die Flugasche als verbleibendes Produkt nach der Trocknung direkt gemessen werden kann.

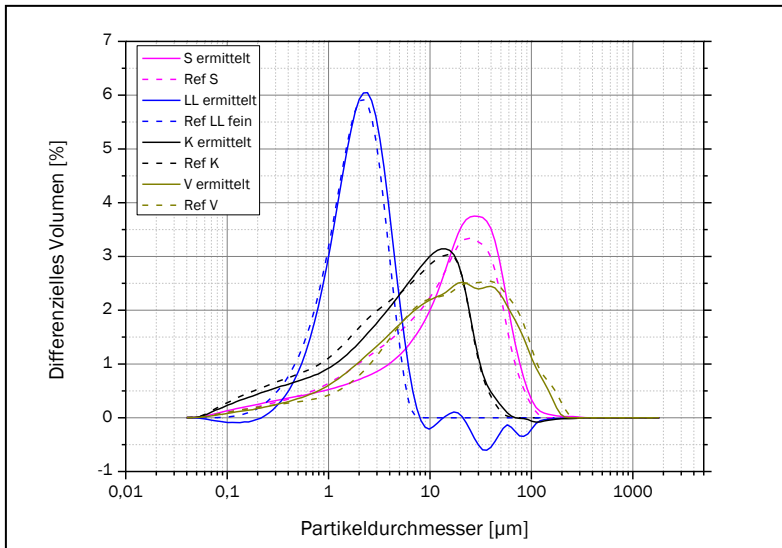


Abbildung 32: Vergleich der ermittelten Kornverteilungen mit den Referenzen [Uns15]

Wie Abbildung 32 darstellt, konnten alle Hauptbestandteile aus einem zunächst homogen gemischten Labor-Multikompositzement mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Somit kann folgender Trennungsgang für ein Vierstoffgemisch angewandt werden, wie in Abbildung 33 veranschaulicht ist.

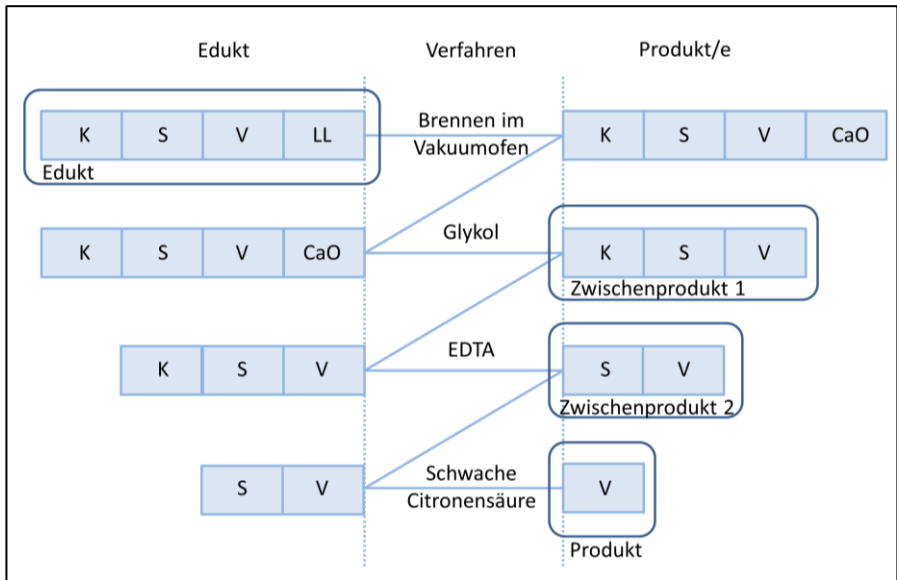


Abbildung 33: Vierstofftrennungsgang mit Flugasche [Uns15]

Anhand dieses Trennungsganges kann das Vierstoffgemisch, bzw. können alle untergeordneten Dreistoffgemische und Zweistoffgemische analysiert werden.

Als Fehler ist zu erwähnen, dass sowohl der Freikalk des Klinkers, als auch ggf. die enthaltenen Kalkphasen (Kalkhydrat und Calciumcarbonat) aus der Flugasche und dem Hüttensand, sowie Chloride mit dem Kalksteinmehl abgelöst werden und somit dem Kalksteinmehl zugerechnet werden. Diese Fehler belaufen sich im Normalfall jedoch auf wenige Gew.-%.

4.3.6 Natürliche Puzzolane

Als Vertreter der natürlichen Puzzolane wurde rheinischer Trass ausgewählt. Unter den Trasszementen macht in Deutschland der rheinische Trass den bei weitem größten Anteil aus, der bayrische Trass (Suevit) hingegen spielt eine untergeordnete Rolle [Ben14]. Ähnlich wie in Kap. 4.1.5 musste wegen der teilweise säurelöslichen Bestandteile ein geeignetes Lösemittel für einen Trennungsgang gefunden werden.

Um die bisherigen Trennschritte nicht direkt in einem Trennungsgang untersuchen zu müssen, wurde zunächst der Einfluss der Temperatur, als auch der Chemikalien auf den Trass untersucht. Sowohl Tempern bei 600 °C als auch Glykolwaschung überstand der rheinische Trass ohne Veränderung der Kornverteilung. Bei der EDTA-Lösung wurden kleinste Mengen, im Bereich 0,5 Gew.-%, abgelöst. Dies ließ darauf schließen, dass die ersten beiden Trennschritte ohne Veränderung der inneren Kornverteilung und ohne wesentlichen Gewichtsverlust von dem eingesetzten Trassmehl stabil ausgehalten werden.

Auf der einen Seite sollte nach einer Möglichkeit gesucht werden, den rheinischen Trass von Hüttensand zu trennen, da die Löslichkeit des rheinischen Trasses in schwacher Säure unklar war. Hierfür wurden Vorversuche mit verschiedensten Säuren vorgenommen.

Auf der anderen Seite sollte die Trennbarkeit von Trass und Flugasche eingehend untersucht werden. Da der rheinische Trass einige leichter lösliche Phasen enthält, wurde davon ausgegangen, dass sich rheinischer Trass leichter löst als Steinkohlenflugasche, da die Steinkohlenflugasche nach der [DIN EN 196-4] als unlöslich in schwachen Säuren bis hin zu 1 M HNO_3 beschrieben wird.

Zunächst wurde die Trennbarkeit nur von Hüttensand und Trassmehl untersucht, bevor mehrere Hauptbestandteile einem Trennungsgang unterzogen wurden. Hierbei war eine schwache Säure nötig, in der der rheinische Trass unlöslich ist. Die Säuren wurden im Überschuss zugegeben, sodass auf die genaue Menge hier verzichtet wird. Diese lag jedoch immer bei ca. 400 mL pro 2 g Pulvergemisch, bestehend aus 1 g P und 1 g S. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 wiedergegeben. In der Tabelle sind nur die aussichtsreichsten Säuren aufgeführt, sowie deren

Ergebnis. Es sollte zunächst der Hüttensand vollständig gelöst werden. Dabei durfte sich das Puzzolan möglichst nicht auflösen. Bei der Angabe der Säuren wird teilweise mit Kaliumhydroxid zur Hälfte gelöscht, wodurch der Pufferbereich der Säure erreicht wird. Da dieser sehr stabil ist und mit einem großen Überschuss an Säure gearbeitet wird, kann während des Löseschrittes von einem konstanten pH-Wert ausgegangen werden.

Tabelle 26: Löseversuche bei den Hauptbestandteilen P und S mit verschiedenen Säuren

Säure und Konzentration	Ergebnis des Lösungsversuches
0,3 M Citronensäure	Sichtbarer Verlust an P
0,3 M Citronensäure (0,15 M KOH)	Sichtbarer Verlust an P
3 M Essigsäure (1,5 M KOH)	Hüttensand nicht vollständig gelöst
0,5 M Oxalsäure (0,25 M NaOH)	Fast nichts gelöst von beidem (P und S)
1 M D,L Milchsäure	Etwas P gelöst
1M D, L Milchsäure (0,5 M KOH)	Ausbeute an P inkorrekt, Feinanteil ungenau (KGV)
1M D, L Milchsäure (0,5 M KOH, 1g SDS)	SDS stabilisiert Feinanteil, Ausbeute an P sehr gut

Wie zu erkennen ist, hat sich bei einer halbgelöschten 1-molaren Milchsäure mit SDS als Stabilisator für die Feinstpartikel der gesamte Hüttensand gelöst, während bei dem hier eingesetzten rheinischen Trass kein Gewichtsverlust festzustellen war. Damit konnte dieses Gemisch als Trennmittel für Hüttensand und rheinischen Trass verifiziert werden.

Da die Vortests für rheinischen Trass schnell zum gewünschten Ergebnis führten, wurde direkt eine Trennung des Vierstoffgemisches K S P LL vorgenommen.

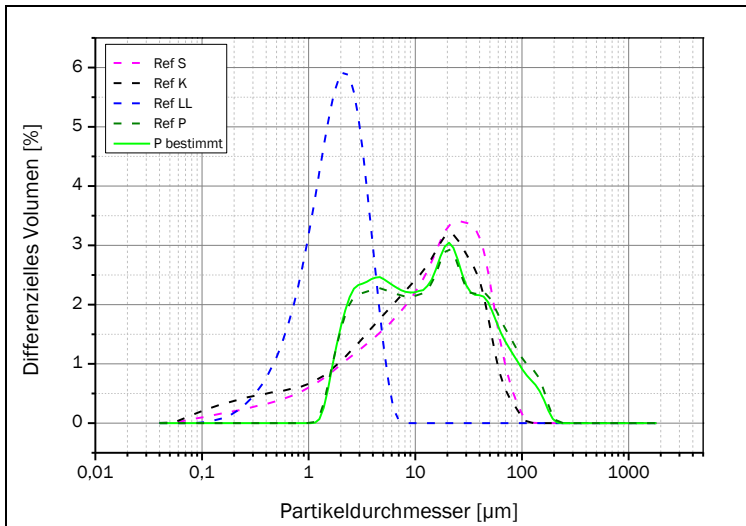


Abbildung 34: Produkt des Trennungsganges K, S, P und LL mit den entsprechenden Referenzen

Der Trennungsgang wurde analog zur Flugasche durchgeführt, nur dass im letzten Schritt die zuvor erwähnte halb gelöschte Milchsäure zum Einsatz kam.

Um abschließend zu überprüfen, ob es sich tatsächlich beim verbleibenden Produkt um Trass handelt, wurde das Produkt röntgenografisch untersucht. Um die nötige Menge zu erlangen, mussten mehrere Trennungen vollzogen werden. Vergleicht man die Pulverdiffraktogramme (Abbildung 35 und Abbildung 36), so ist nur zu sehr kleinen 2-Theta Werten ein Unterschied zu erkennen. Diese Peaks können zweifelsfrei identifiziert werden. Es handelt sich um Tensidreste des Natriumdodecylsulfates (SDS), das beim Filtrieren nicht restlos entfernt werden konnte.

Auch die Korngrößenverteilung des rheinischen Trass stimmt mit der Referenz überein (Abbildung 34).

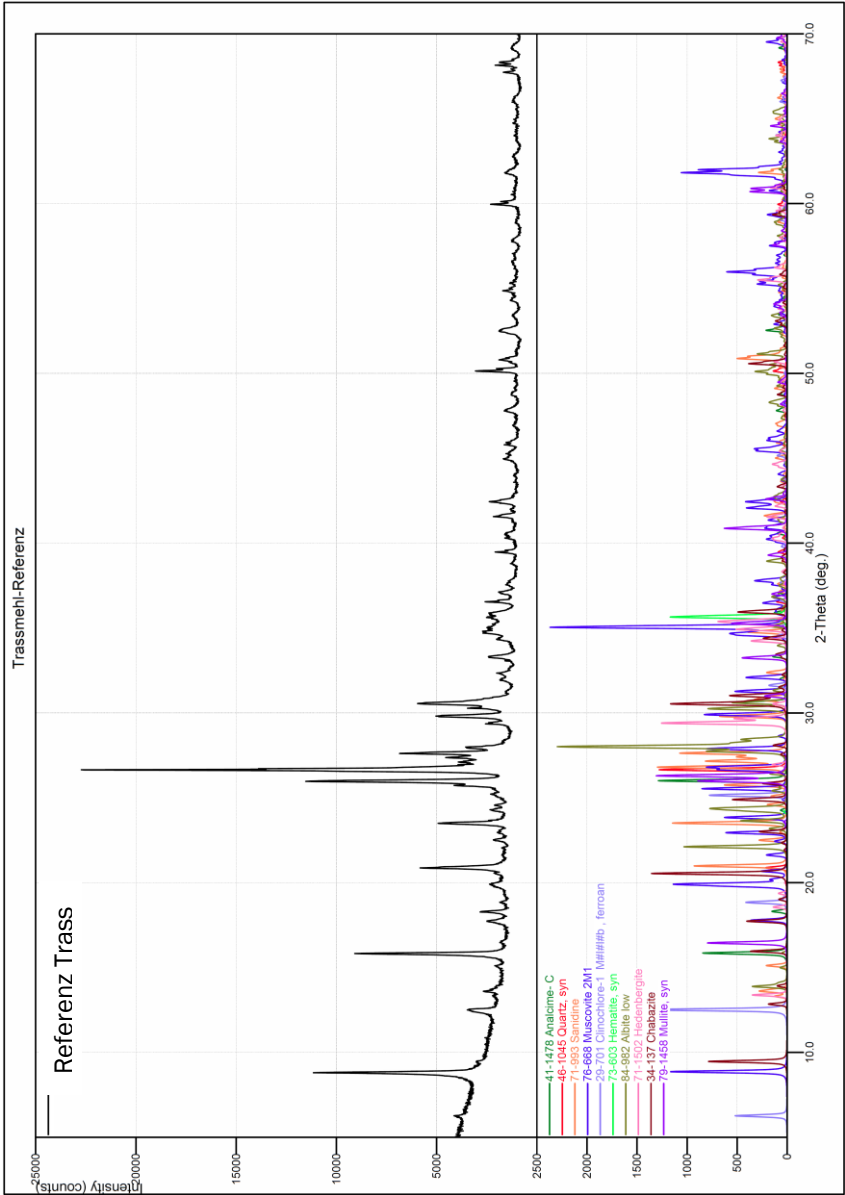


Abbildung 35: Trassmehl Referenzmessung XRD

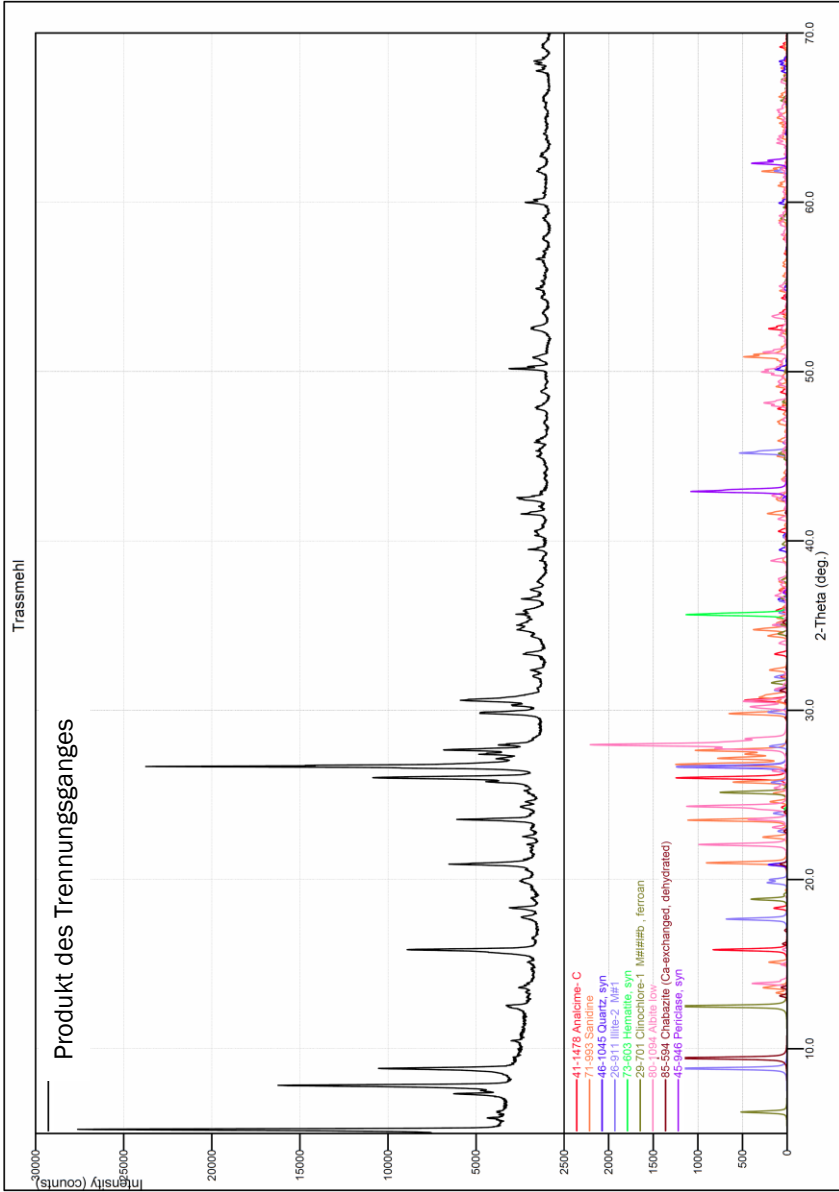


Abbildung 36: XRD Messung des Produktes aus dem Trennungsgang, Peaks unter 10° gehören wahrscheinlich zu SDS

Daraus ergibt sich ein Trennungsgang eines Vierstoffgemisches mit natürlichen Puzzolanen, wie in Abbildung 37 dargestellt.

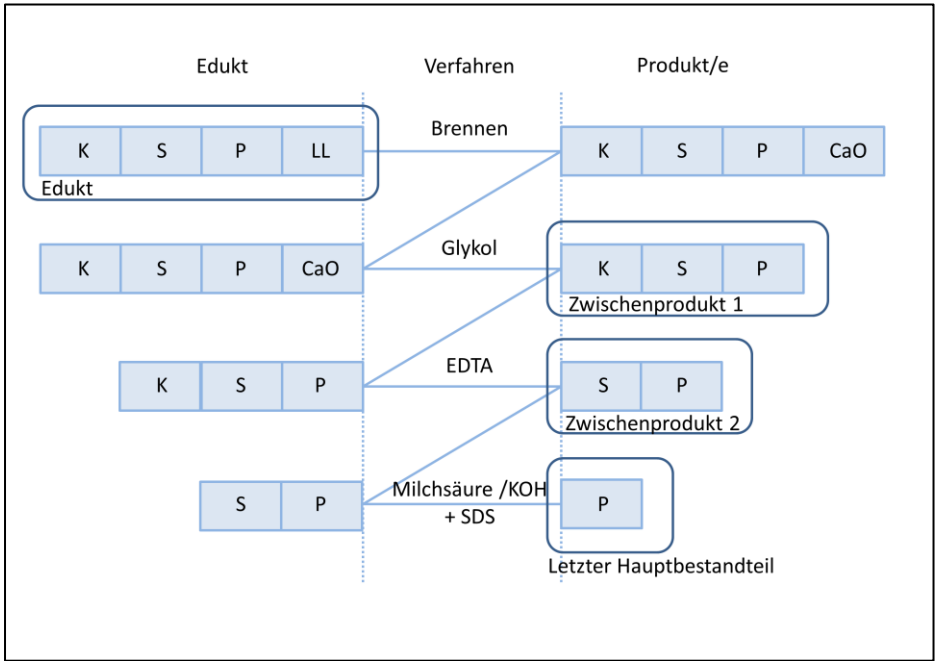


Abbildung 37: Vierstofftrennungsgang mit Trassmehl als natürlichem Puzzolan

Auch für das Gemisch aus rheinischem Trass und Flugasche wurden Vortests gemacht. Wie beim Hüttensand wurde das Lösemittel im Überschuss von ca. 400 mL verwendet. Jeweils 1 g P und 1 g V wurden getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27: Löseversuche bei den Hauptbestandteilen P und V mit verschiedenen Säuren

Säure und Konzentration	Ergebnis des Lösungsversuches
1 M D,L Milchsäure	V wird insgesamt schwerer
1,5 M Salzsäure	Es löst sich zu viel V
0,3 M Citronensäure, 0,15 M KOH	Es löst sich zu wenig P
0,5 M Perchlorsäure	Ausbeute ist gut, jedoch verbleibt ein Teil P und ein Teil V löst sich
1 M Ameisensäure	Es löst sich zu viel V
1 M Oxalsäure	Es löst sich zu wenig P
1M Salzsäure	Es löst sich zu wenig P
2 M Salzsäure	Es löst sich zu wenig P
1 M Königswasser	Es löst sich zu wenig P
2 M Königswasser	Es löst sich zu wenig P
1 M Salpetersäure	Es löst sich zu wenig P
2 M Salpetersäure	Es löst sich zu wenig P
5 M Salpetersäure	Es löst sich zu wenig P

Für ein Gemisch aus Flugasche und Trassmehl konnte kein geeignetes Lösemittel gefunden werden. Daher ist auch kein Trennungsgang möglich. Dies liegt an den enthaltenen Phasen der eingesetzten Hauptbestandteile. So besitzt rheinischer Trass Bestandteile, die sehr leicht löslich sind und deutlich vor der Flugasche abgelöst werden, jedoch auch große Anteile, die deutlich schwerer als Flugasche zu lösen sind. Deshalb konnte keine Auftrennung dieser Hauptbestandteile erfolgen.

4.3.7 Getemperte Puzzolane

Phonolithmehl ist als in Deutschland verfügbares getempertes Puzzolan unter anderem am Kaiserstuhl anzutreffen. Es wird nicht nur als Zementhauptbestandteil, sondern auch als Fangopackung und vieles mehr genutzt. Dabei wird es kurzzeitig auf Temperaturen von 800 – 850 °C erhitzt, um die festigkeitsbildenden Eigenschaften zu verbessern.

Das Phonolithmehl Q1 stellte sich in Säuren in Teilen als leicht löslich heraus. Es sollte zunächst nur ein Zweistoffgemisch aus K und Q untersucht werden, um dieses bei erfolgreicher Trennung erweitern zu können. Folglich wurde zunächst versucht, ein Gemisch aus K und Q mittels EDTA-Lösung voneinander zu trennen. Da es wiederholt Probleme mit Veränderungen im Bereich feiner Partikel gab, wurde analog zu Kap. 4.3.1 Natriumdodecylsulfat (SDS) als Tensid zugegeben, um Feinstpartikel zu stabilisieren und vor der Agglomeration zu schützen.

Nachfolgend ist die Partikelgrößenverteilung bei steigender Zugabe von SDS dargestellt. Da sich ab einem bestimmten Punkt das SDS nicht mehr komplett abwaschen ließ und es somit zu Veränderung der Kornverteilung aus dem enthaltenen SDS kam, ist an diesem Punkt ein Kompromiss zu finden.

Tabelle 28: Ermittlung der optimalen SDS-Zudosierung

Einwaage SDS [g]	Einwaage Phonolithmehl [g]	Einwaage Klinker [g]	Auswaage Produkt [g]
0,75	2,0905	1,0081	2,0549
1,00	2,0244	1,0053	1,9847
1,50	2,0119	1,0223	1,9504
1,75	2,0000	1,0050	1,9640

Das wägetechnische Optimum (Tabelle 28) war bei einer Zugabe von 1 g SDS zu 2 g Phonolithmehl und 1 g Klinker zu finden, wie in Abbildung 38 zu erkennen ist.

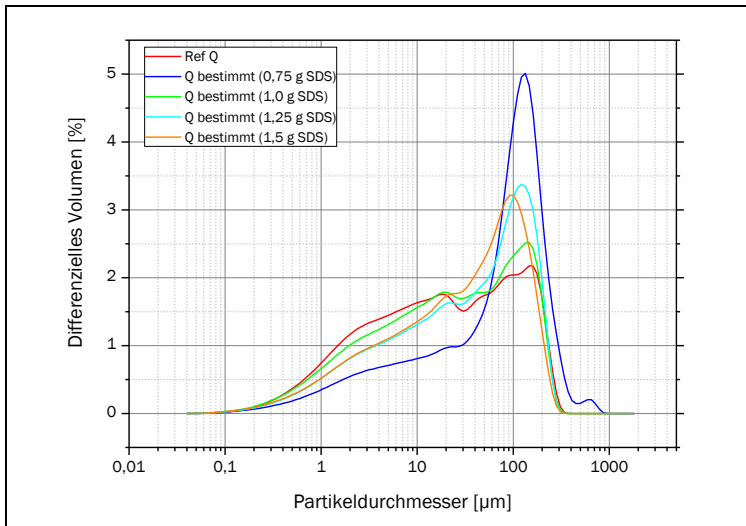


Abbildung 38: Bestimmung des optimalen SDS Einsatzes

Durch den Zusatz von SDS konnten die Partikel stabil durch den Trennungsgang gebracht werden. Ein Vergleich zeigt (Abbildung 39), dass dieser Trennungsschritt erfolgreich durchgeführt wurde.

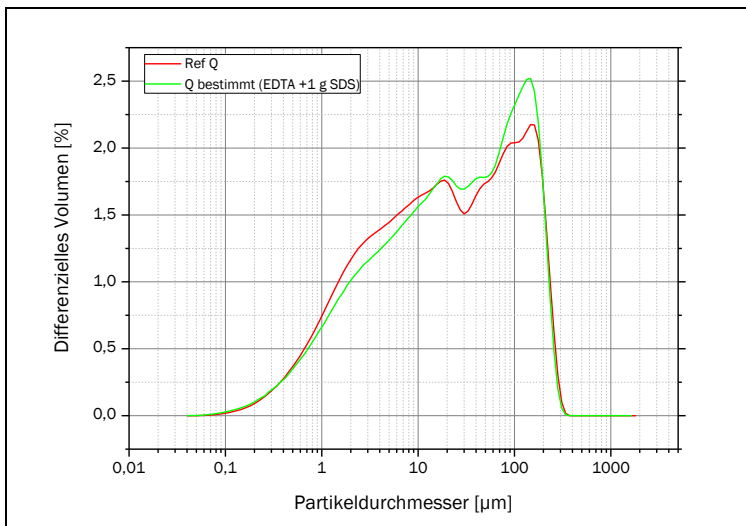


Abbildung 39: Optimale Einstellung bei 1 g SDS Zugabe

Obwohl die Kornverteilungsverläufe nicht exakt übereinstimmen, kann hier von einer erfolgreichen Trennung gesprochen werden. Dies liegt an der Heterogenität (Kap. 4.1) des Phonolithmehls, bei dem die Referenzkurve selbst auch aus einer Vielzahl von Einzelmessungen gemittelt werden musste.

Sodann sollte ein Dreistoffgemisch aus K, Q und LL getrennt werden. Da Phonolithmehl bereits aus einem Hochtemperaturprozess kommt, war nicht zu erwarten, dass sich Probleme aufgrund der Temperatur von 600 °C im Vakuumofen einstellen würden.

Hierfür wurden zunächst 5 g K, 5 g Q und 5 g LL abgewogen und bei 600 °C im Vakuumofen für 12 Stunden getempert.

Nach dem Tempern konnte ein Gewichtsverlust von 14 % festgestellt werden, welcher sich gut mit dem enthaltenen Kalksteinmehl erklären lässt (entspräche einem LL Anteil von ca. 32 Gew.-%).

Das verbleibende Material wurde mit warmem Glykol zur Entfernung des entsäuerten Kalksteinmehls behandelt. Anschließend wurde die bereits erfolgreiche Trennung des verbleibenden Kalksteinmehls und des Klinkers mit der EDTA-Lösung inklusive SDS Zusatz versucht. Nachfolgend sind in Abbildung 40 die Ergebnisse dargestellt.

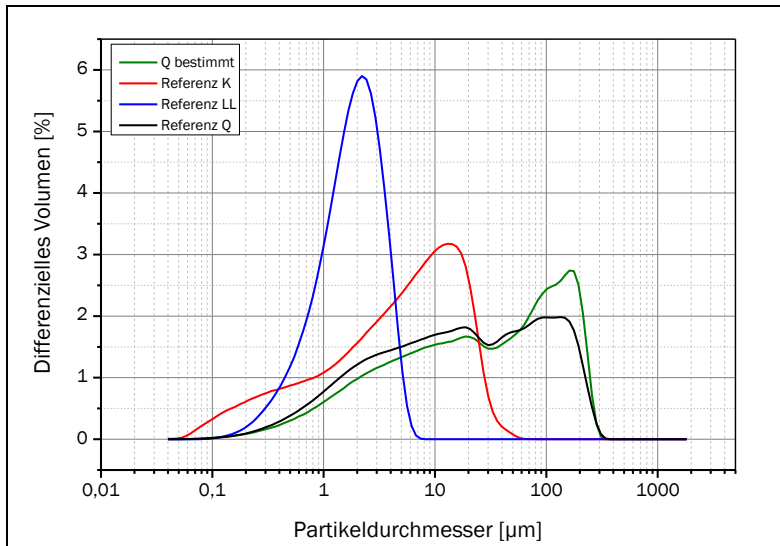


Abbildung 40: Ergebnis des Trennungsgangs K-Q-LL mit dem verbleibenden Q im Vergleich zu allen Referenzen

Wie in Abbildung 40 zu erkennen ist, stimmt die Referenz mit dem bestimmten Phonolithmehl im Wesentlichen überein. So ist der Peak für das Kalksteinmehl bei rund 3 µm wiederzufinden, auch der Klinkerpeak bei 15 µm ist erkennbar.

Jedoch wird das Phonolithmehl bei der Ausgangsverteilung (Abbildung 41) deutlich zu fein dargestellt. Dies liegt jedoch nicht an einer fehlerhaften Auswertung, sondern stellt einen systematischen Fehler dar, den das Laserbeugungsgerät erzeugt, sobald zu viel Feinmaterial im Gemisch vorhanden ist. Auf diesen Fehler wird in einem späteren Kapitel (Kap. 4.4.4) eingegangen.

Bestätigt wurde diese Aussage durch eine Siebanalyse des Laborzementes, bei der sehr wohl grobes Material bis 300 µm im Gemisch nachgewiesen werden konnte. So war bei der Ausgangsverteilung kein Partikel in der Korngrößenverteilung per Lasergranulometer zu erkennen, das größer 125 µm ist, obwohl das Phonolithmehl in der Referenz Partikel mit gut 300 µm enthält. Auf dem 125 µm Sieb blieben bei diesem Gemisch rund 20 Gew.-% der Probe zurück, sind also größer als 125 µm.

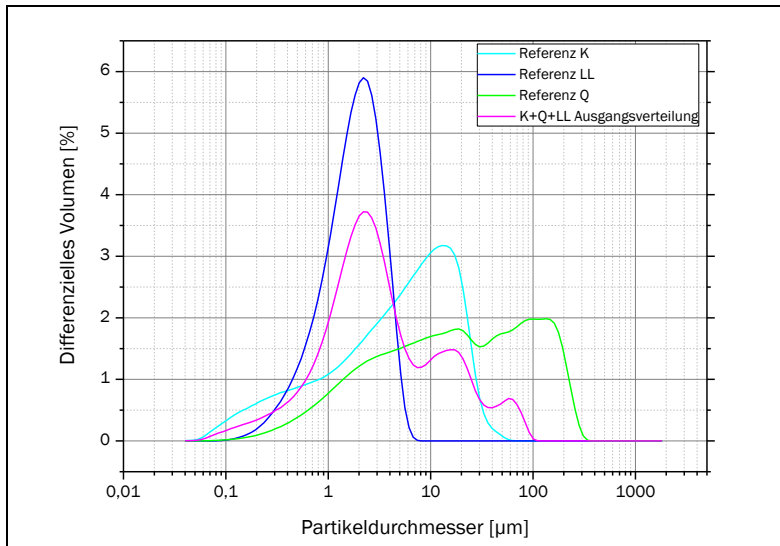


Abbildung 41: Edukt, Zwischenprodukt und Produktkurve im Vergleich, max. Korngröße wächst mit jedem Trennschritt

Zukünftig werden auch calcinierte Tone (Q(CC)) eingesetzt. Da diese Tone nahezu unbegrenzt weltweit verfügbar sind, sollten sie in den Trennungsgang integriert werden. Welche Tone hier in Zukunft zum Einsatz kommen werden ist noch relativ unklar. Klar ist nur, dass besonders kaolinreiche Tone zu einer guten Festigkeitsentwicklung beitragen können. Deshalb wurde dieser Vertreter von calciniertem Ton (sehr kaolinreich) ausgewählt. Ob solche getemperten Tone tatsächlich für Komposit- oder Multikompositzemente genutzt werden, soll an dieser Stelle nicht Thema dieser Arbeit sein.

Ein Trennungsgang für ein Vierstoffgemisch bestehend aus Klinker, Hüttensand, calciniertem Ton (kaolinreich) und Kalksteinmehl wurde auf seine Trennbarkeit hin untersucht. Der Trennungsgang wurde lediglich um Hüttensand erweitert. Da der calcinierte Ton sehr stabil und homogen erschien, konnte ein direkter Versuch eines Vierstofftrennungsganges unternommen werden. Hierfür wurde zunächst 3 g LL, 3 g K, 3 g Q(CC) und 3 g S gemischt und getrennt.

Nach Entsäuerung im Vakuumofen, Lösen des CaO mit Ethylenglykol sowie Abfiltrieren des Zwischenprodukts konnte die erste lasergranulometrische Messungen vorgenommen werden. Hiernach wurde die Trennung des Klinkers mit

der EDTA-Lösung vollzogen, um granulometrische Kenntnisse über das zweite Zwischenprodukt zu erlangen.

Der Hüttensand wurde analog zu der Abtrennung von natürlichen Puzzolanen (ohne Ablöschen durch KOH) vom verbleibenden Residualrest mittels 1 molarer Milchsäurelösung bei Zugabe von einer äquivalenten Menge SDS, bezogen auf das Probengewicht, abgetrennt. Da der calcinierte Ton deutlich stabiler erschien als das natürliche Puzzolan (rheinischer Trass), konnte hier mit einer stärkeren Säure gearbeitet werden. Eine anschließende Untersuchung der Korngrößenverteilung sowie die rückwärtige Bestimmung der Hauptbestandteile erbrachte die geforderten Ergebnisse. Diese sind in Abbildung 42 dargestellt. Es ist eine gute Übereinstimmung des Produkts mit der Referenzmessung des getemperten Puzzolans zu erkennen.

Auch die Kornverteilungen der anderen Hauptbestandteile konnten im Vergleich zu den Referenzen korrekt wiedergegeben werden.

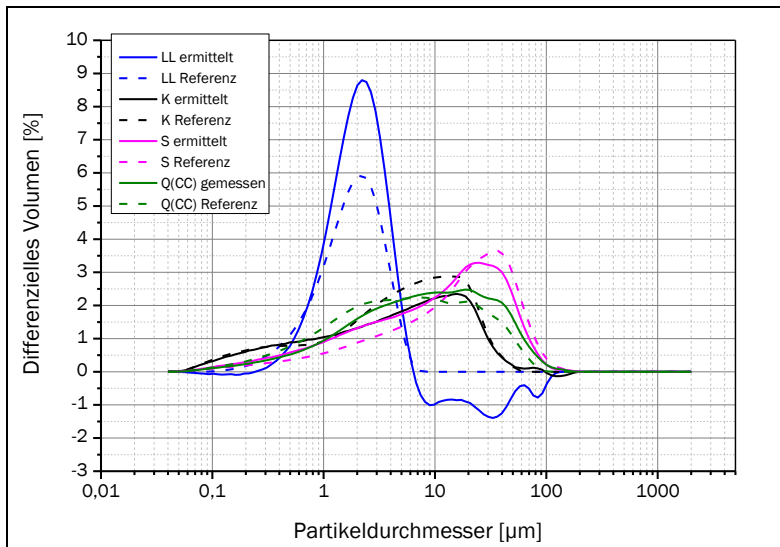


Abbildung 42: Vierstoffgemisch mit gebranntem Ton, alle Hauptbestandteile werden korrekt wiedergegeben

Es ergeben sich folgende Trennungsgänge, wie in Abbildung 43 und Abbildung 44 dargestellt, wobei Abbildung 44 nur für calcinierte Tone gilt (wie bereits angemerkt).

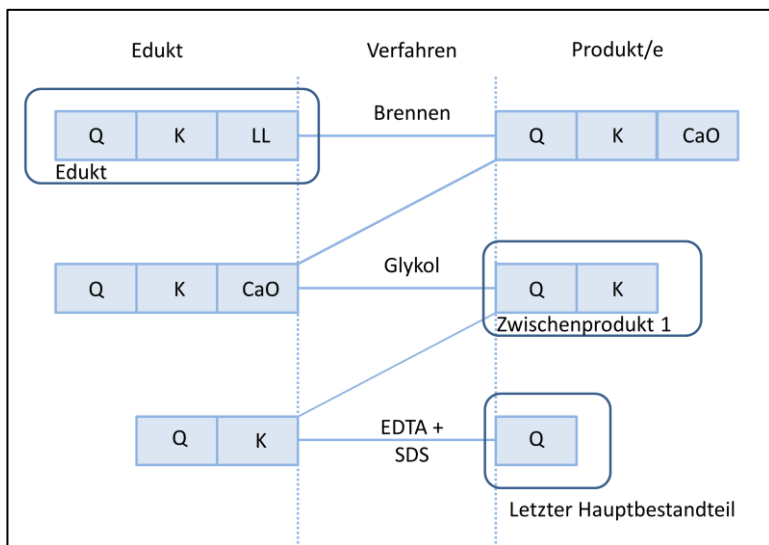


Abbildung 43: Trennungsgang für das Dreistoffgemisch Q, K, LL

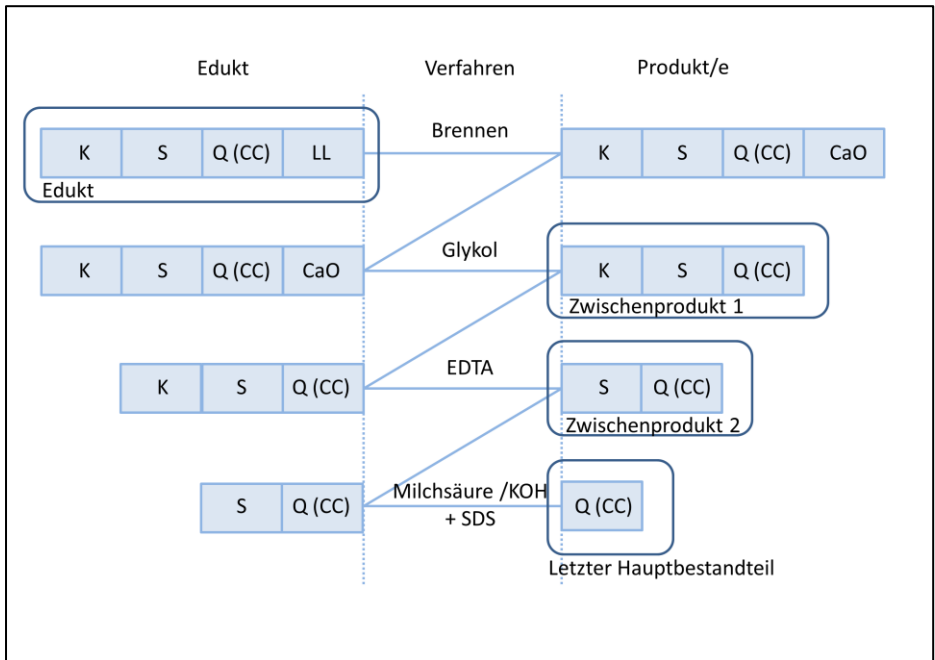
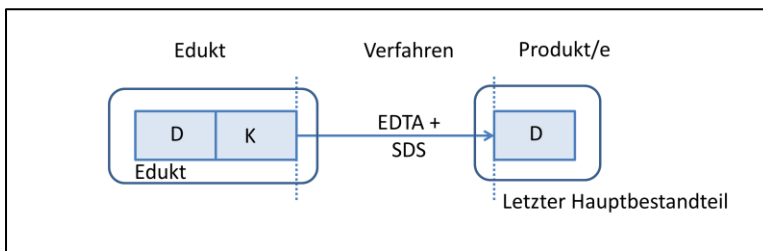
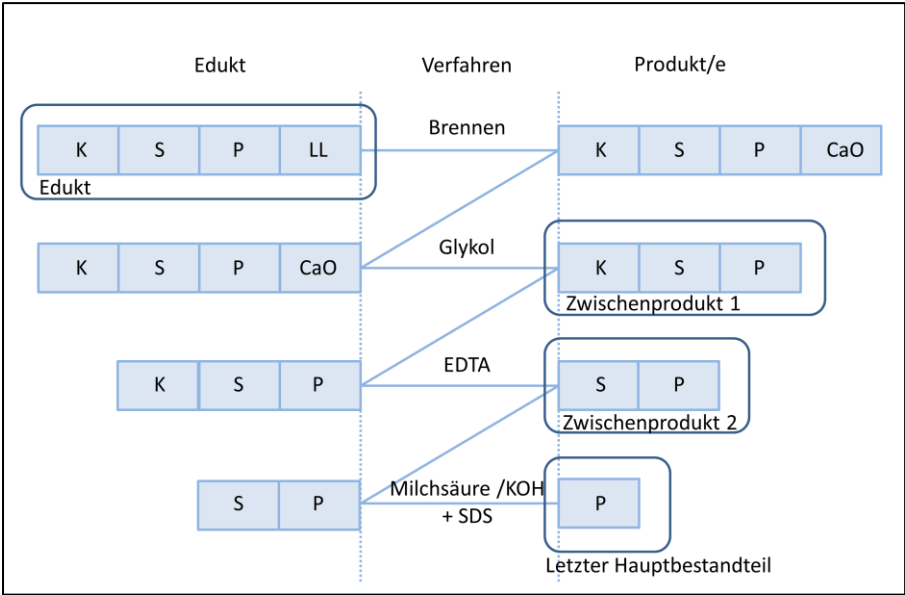
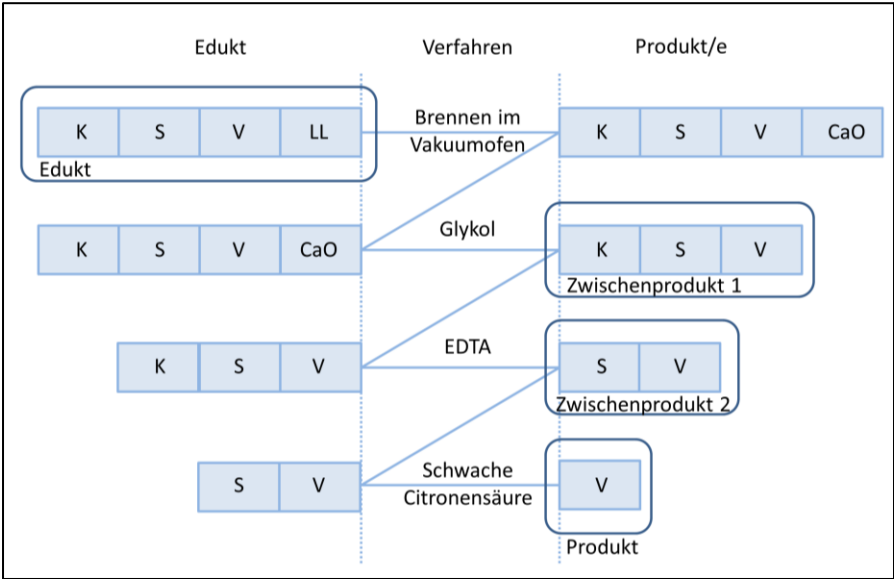


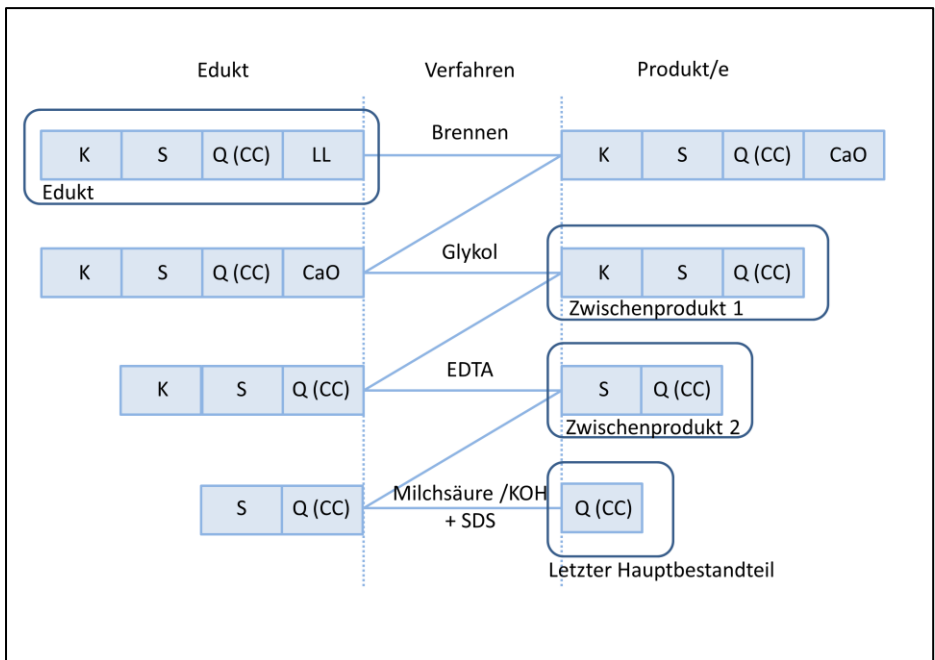
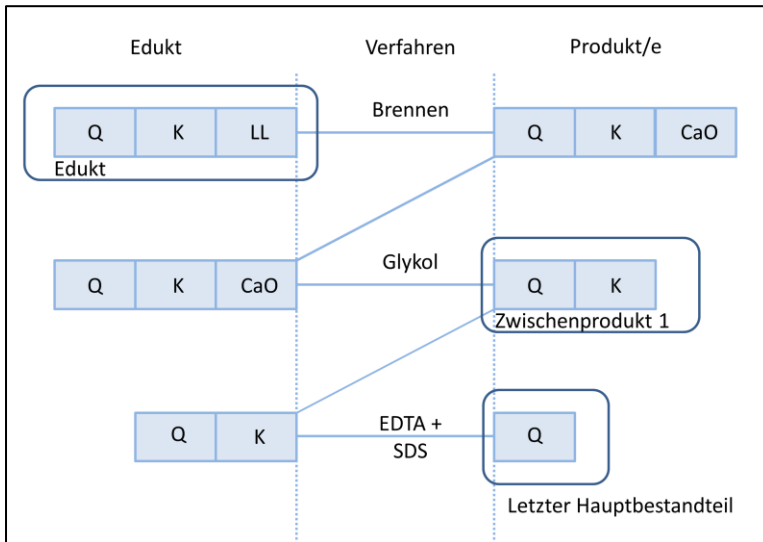
Abbildung 44: Trennungsgang für das Vierstoffgemisch K, S, LL, Q (CC)

4.3.8 Übersicht der erstellten Trennungsgänge

Die hier noch einmal zur Veranschaulichung zusammen aufgeführten Abbildungen (Abbildung 28, Abbildung 33, Abbildung 37, Abbildung 43 und Abbildung 44) stellen die Trennungsgänge dar.







4.3.9 Gebrannter Ölschiefer

Für gebrannten Ölschiefer sollte kein Trennungsgang entwickelt werden, was zum einen darin begründet ist, dass dieser in Deutschland nur in Dotternhausen vorkommt und zum anderen darin, dass er zwischen 20 Gew.-% bis 30 Gew.-% C_2S enthält. Da C_2S eine Klinkerphase ist, wäre eine Unterscheidung zwischen dem C_2S des Klinkers und des gebrannten Ölschiefers im Trennungsgang nicht möglich. Lediglich in einer röntgenographischen Untersuchung könnten die Unterschiede aufgezeigt werden. Man wäre folglich nach dem Trennungsgang dazu geneigt, dass C_2S des gebrannten Ölschiefers dem Klinker zuzuordnen und damit den gebrannten Ölschiefer nicht ausreichend zu erfassen. Dies wäre jedoch ein Fehler, da die Reaktivität des C_2S im Klinker deutlich höher ist, als jene im gebrannten Ölschiefer. Der Grund hierfür ist die Temperatur bei der Phasenbildung des C_2S . Bei der Ölschieferverfeuerung bilden sich nur die Niedrigtemperaturphasen, während im Klinkerbrennprozess bei bis zu 1500 °C vor allem die reaktiveren Hochtemperaturphasen gebildet werden.

Weiterhin würde ein kleiner Teil des gebrannten Ölschiefers dem Kalksteinmehl zugesprochen werden, da gebrannter Ölschiefer immer auch einen Teil Freikalk enthält ([Kru08] zirka 5 Gew.-%).

Da es auf nasschemischem Wege keine Unterscheidungsmöglichkeit des C_2S im Bezug auf die Quellen gibt (ob das C_2S aus Klinker oder gebranntem Ölschiefer stammt) und aufgrund der Fehlzuzuordnung des Freikalkes, der dem Klinker zugesprochen wird, ist ein exakter Trennungsgang für gebranntem Ölschiefer prinzipiell nicht darstellbar.

4.4 Industrielle Zemente

Als erster Blindtest für die in Kap. 4.3 erklärten Trennungsgänge sollten industrielle Zemente dienen, die entweder durch gemeinsame Vermahlung entstanden sind (innere Kornverteilung unbekannt) oder aus gemischten, einzeln vermahlenen Hauptbestandteilen bestehen. Die innere Kornverteilung ist in diesem Falle nur dem Hersteller bekannt.

Die Ergebnisse werden nachfolgend anonymisiert dargestellt.

4.4.1 Werk 1

Aus Werk 1 wurden zwei Zemente analysiert, die nahezu dieselbe Kornverteilung und Zusammensetzung besaßen. Da die innere Kornverteilung nach Angaben des Herstellers unterschiedlich sein musste, sollten auch verschiedene Festigkeitsentwicklung resultieren, was hier jedoch nicht der Fall war.

Die beiden CEM II/B-M (S-LL) bestanden aus 69 Gew.-% Klinker, 20 Gew.-% Hüttensand, 8 Gew.-% Kalksteinmehl und 3 Gew. % Sulfat die durch gemeinsame Vermahlung erzeugt wurden.

Zunächst wurden jeweils die Ausgangsstoffe vermessen, um eine Vergleichbarkeit der Zemente zu gewährleisten. Für die Zemente wurden folgende RRSB-Parameter bestimmt.

Zement 1: n: 0,816 d^* : 12,399 R^2 : 0,99

Zement 2: n: 0,844 d^* : 13,327 R^2 : 0,99

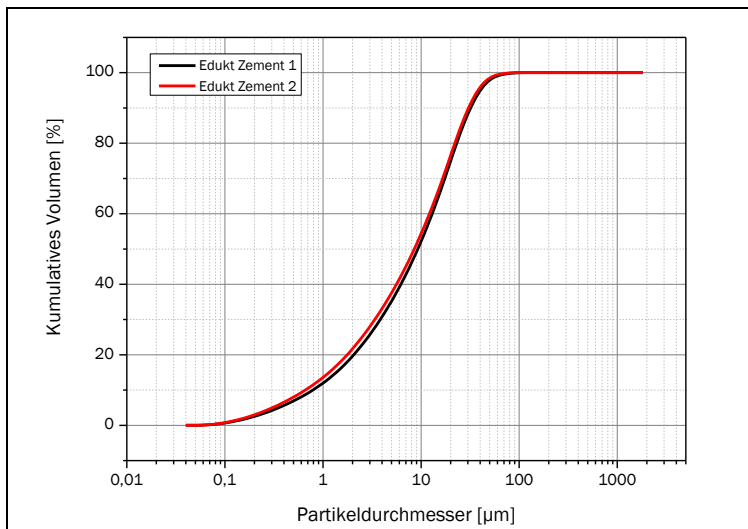


Abbildung 45: Kornverteilungen der untersuchten Zemente 1 und 2, die nahezu identisch sind, nach [Uns16]

Es ist klar zu erkennen, dass beide Zemente in der Ausgangsverteilung nahezu identisch sind (Abbildung 45), d. h. sowohl im Steigungsmaß n als auch in d^* , welches sich $< 1 \mu\text{m}$ unterscheidet.

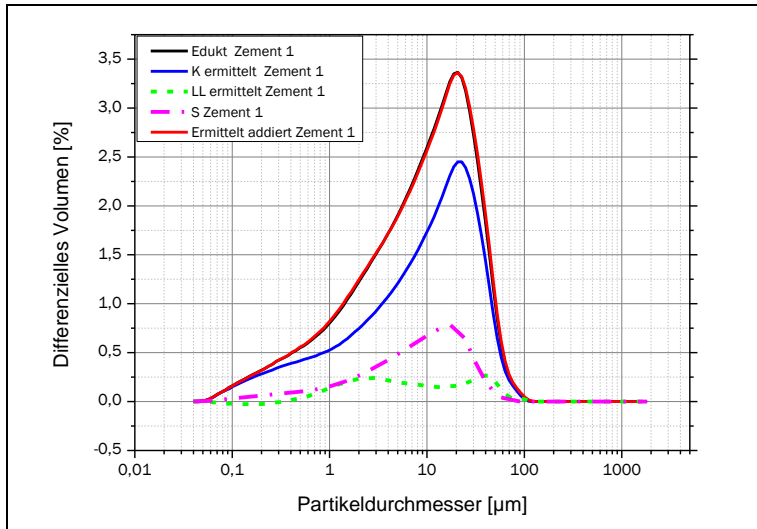


Abbildung 46: innere Kornverteilung des Zementes 1

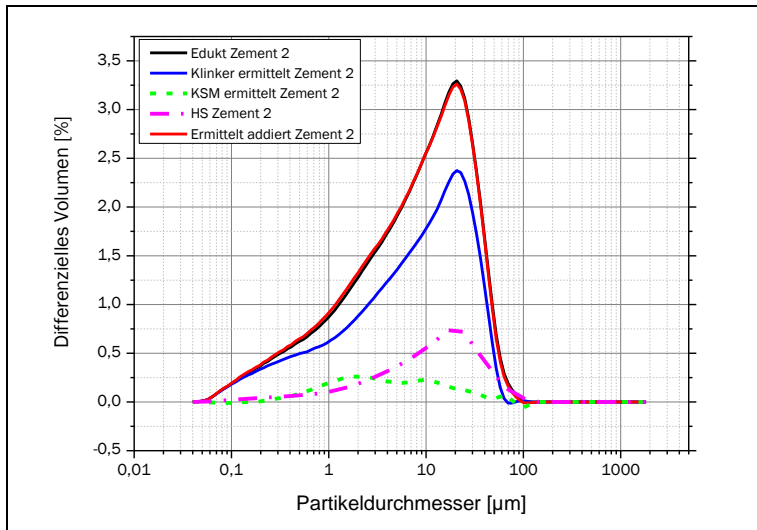


Abbildung 47: Innere Kornverteilung des Zementes 2

Die Zemente wurden gemäß dem Trennungsgangschema analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 46 und Abbildung 47 wiedergegeben.

Wie zu erkennen ist, besitzt Zement Nummer 1 bei nahezu gleicher Gesamtverteilung im Inneren deutlich verschiedene Einzelverteilungen gegenüber Zement 2. Während bei Zement 1 der Hüttensandanteil feiner und das Kalksteinmehl gröber ist, ist gleichzeitig auch der Klinker gröber.

Anhand der Verteilung des Hüttensandes und des Kalksteinmehls wäre hier folglich auf eine bessere Festigkeitsentwicklung auch zu frühen Prüfterminen geschlossen worden. Ein Effekt, der jedoch durch die zeitgleiche Vergröberung des Klinkers kompensiert wird. So ist zwar in Zement 2 mehr Kalksteinmehl in der feineren Fraktion zu finden, aber durch den nahezu gleichen Hüttensandanteil in der Feinstfraktion und dem etwas höheren Klinkeranteil in der Feinstfraktion kann hier dieselbe Festigkeitsentwicklung erzielt werden.

Wie Werk 1 später erklärte, sind Kalksteinmehl und Klinker in beiden Zementen aus denselben Ausgangsmaterialien gemischt, lediglich der angelieferte Hüttensand sei gröber geworden. Ein Umstand, der sich bei dieser gemeinsamen Vermahlung widerspiegelt, jedoch nicht in der Festigkeitsentwicklung bemerkbar

macht. Die Mahldauer dürfte sich aufgrund des größeren Ausgangsmaterials deutlich verlängert haben, was an der höheren Feinheit von Klinker und Kalksteinmehl abgelesen werden kann.

4.4.2 Werk 2

Werk 2 ließ fünf Zemente im direkten Vergleich zueinander analysieren, bis auf die Zementart CEM II/(A-B) LL, also Portlandkalksteinzement, wurden keine weiteren Informationen gegeben.

Der nasschemische Trennungsgang wurde an allen fünf Proben durchgeführt.

Es handelte sich bis auf Schwankungen von wenigen Gew.-% um die gleiche Zusammensetzung der Zemente. Diese lag bei zirka 80 Gew.-% Klinker und 20 Gew.-% Kalksteinmehl.

Einzeln betrachtet ist vor allem ein Unterschied in der enthaltenen Kalksteinmehlfraktion festzustellen (Abbildung 48 bis Abbildung 52).

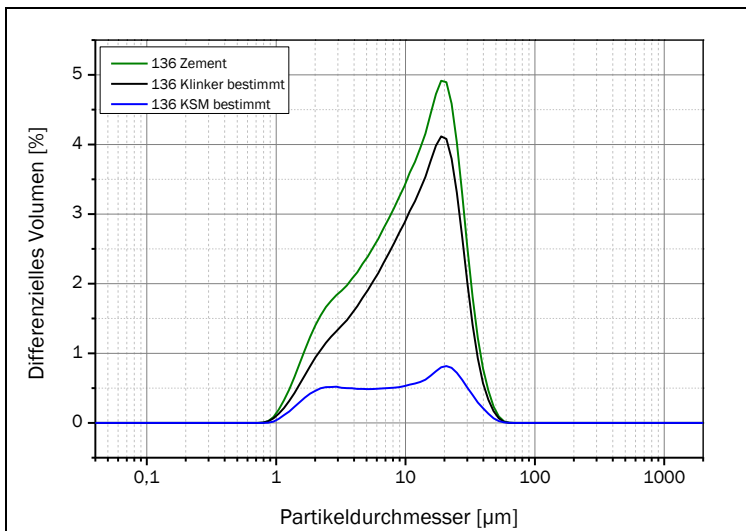


Abbildung 48: Innere Kornverteilung des Zementes 136

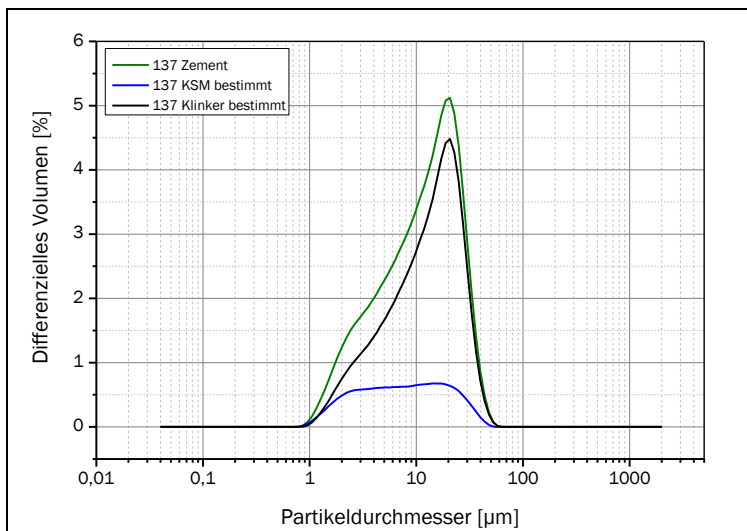


Abbildung 49: Innere Kornverteilung des Zementes 137

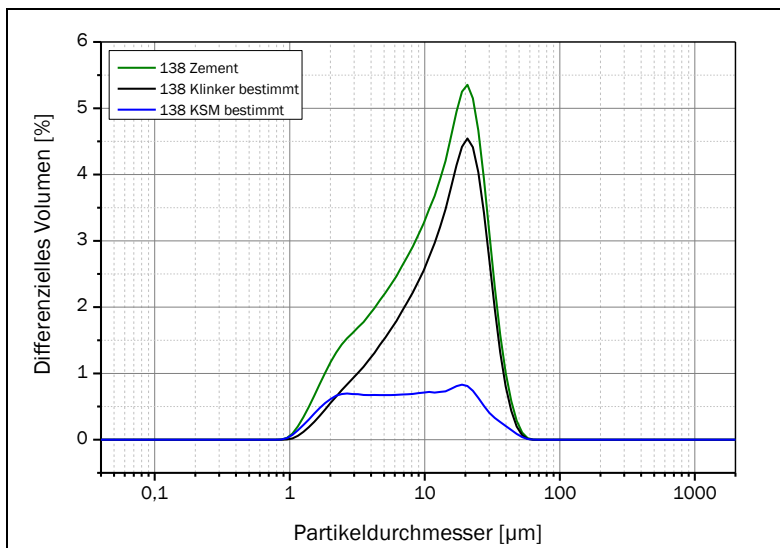


Abbildung 50: Innere Kornverteilung des Zementes 138

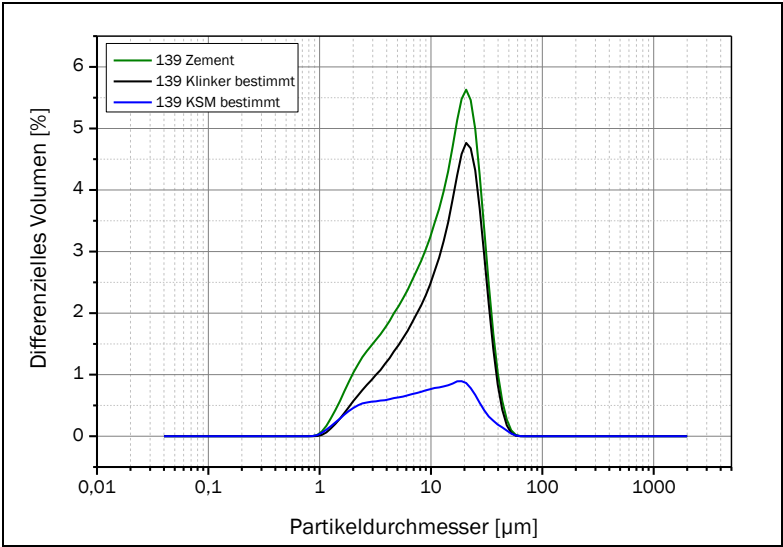


Abbildung 51: Innere Kornverteilung des Zementes 139

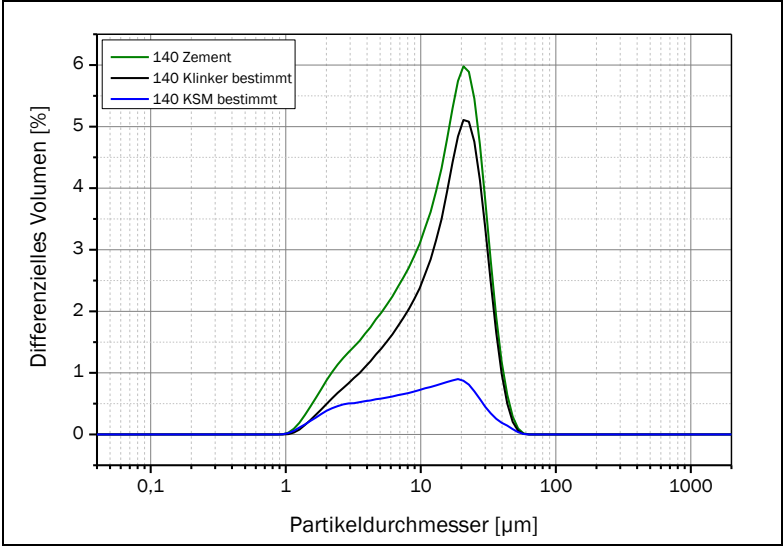


Abbildung 52: Innere Kornverteilung des Zementes 140

Werden alle Ausgangskurven übereinander aufgetragen, so ist ein Unterschied in der Kornverteilung festzustellen. Zement 140 hat hier den geringsten Fein- und den höchsten Grobanteil und hat somit die geringste reaktiven Oberfläche (Abbildung 53).

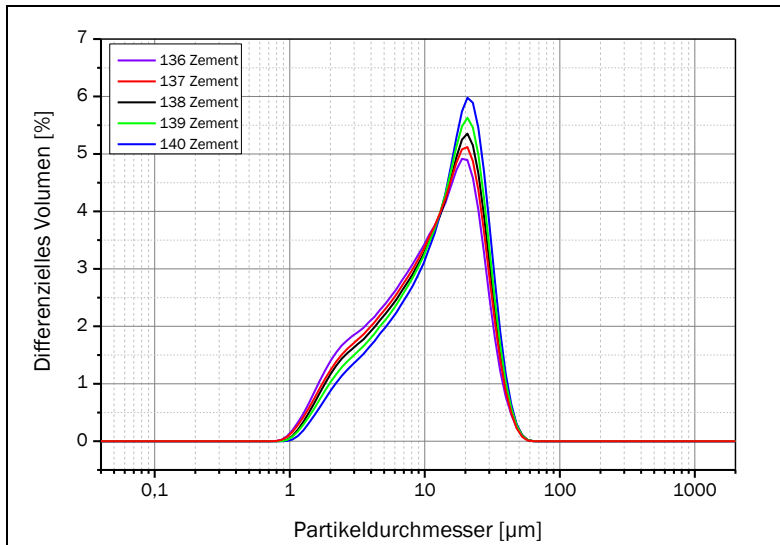


Abbildung 53: Vergleich der Ausgangsverteilung der Zemente

Vergleicht man die ermittelten Klinkerverteilungen direkt miteinander, so ist derselbe Verlauf, wie bei den Zementen selbst zu erkennen. Dies bedeutet, dass bei gleicher Zusammensetzung ein Festigkeitsabfall von Zement 136 zu 140 zu erwarten ist, da Zement 136 den höchsten Feinklinkeranteil besitzt (Abbildung 54).

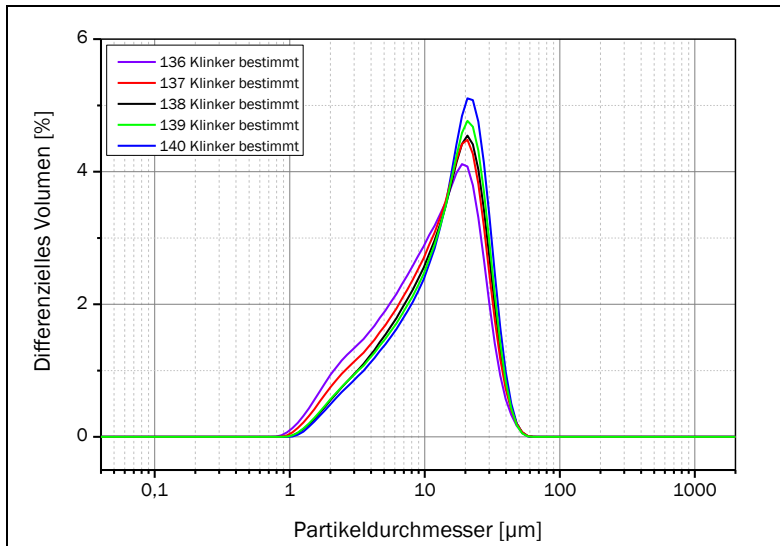


Abbildung 54: Vergleich der Klinkeranteile der Zemente 136-140

Da sich Zement und Klinker gleich verhalten, sollte beim Kalksteinmehl kein größerer Unterschied zu erkennen sein. Der Vergleich der Kalksteinmehlfractionen zeigt, dass Unterschiede zu erkennen sind. Dies liegt aber hauptsächlich an der feinen Skalierung der Y-Achse. Insgesamt verlaufen die Kalksteinmehlverteilungen sehr ähnlich (Abbildung 55), d. h. in allen Fällen ausgeprägt bimodal.

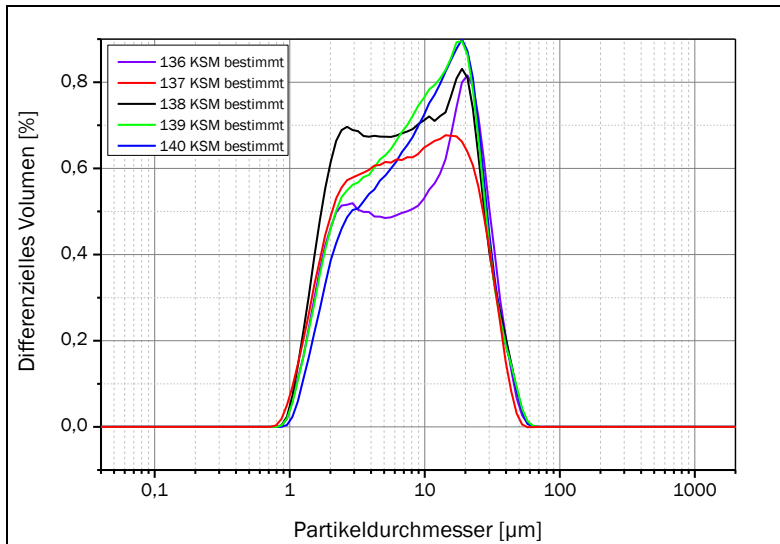


Abbildung 55: Vergleich der Kalksteinmehlanteile der Zemente 136-140

Auch bei der genauen Zusammensetzung in diesen industriellen Zementen konnten eindeutige Verschiebungen ohne Vorkenntnis gefunden werden. Woran die Unterschiede im Detail lagen, wurde vom Industriepartner nicht erläutert, nur dass die Einstellung des Mahlaggregates etwas damit zu tun hätte, und „eine gute Korrelation der Zementeigenschaften mit den Ergebnissen der inneren Kornverteilung gegeben“ sei.

4.4.3 Werk 3

Werk 3 wollte Kenntnis über die innere Kornverteilung eines gemeinsam vermahlenden CEM II/A-LL 32,5 R. Der Grund hierfür lag an seiner niedrigen Festigkeitsklasse, obwohl das Produkt so fein wie ein vergleichbarer CEM I 42,5 R war (Abbildung 56). Es gab folglich überproportionale Festigkeitseinbußen durch Zumahlung von Kalksteinmehl.

Da bereits Scholten und Ellerbrook [Sch12], [Eli85] gezeigt haben, dass die Zugabe von Kalksteinmehl nicht zu einer überproportionalen Verschlechterung der

Druckfestigkeit führen muss, war hier besonders interessant, wie es zu diesem Festigkeitsverlust kam.

Die Analyse nach dem Trennungsgang zeigt folgende innere Kornverteilung, in Abbildung 56 dargestellt.

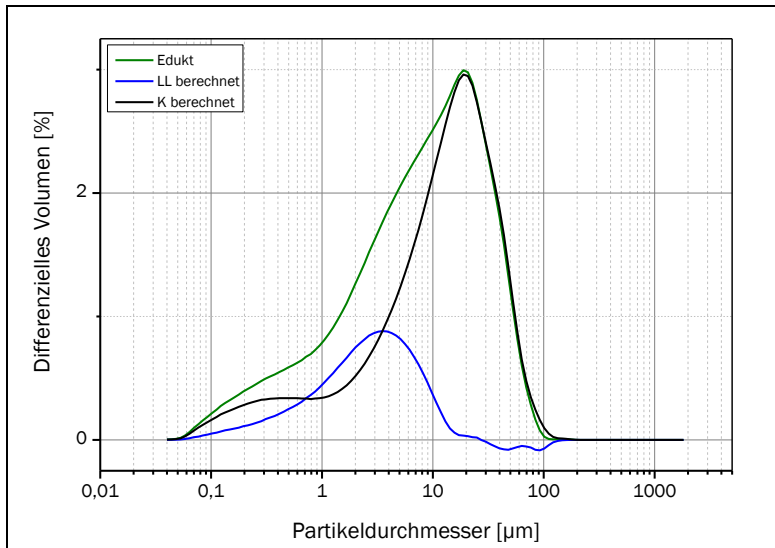


Abbildung 56: Innere Kornverteilung des industriellen Zementes CEM II/A-LL 32,5 R

Das Kalksteinmehl ist in diesem Zement nur in der Feinstfraktion (0 - 10 µm) zu finden. In diesem Bereich fehlt ein Feinanteil des Klinkers.

Somit ist der schon in Kapitel 2.1 beschriebene Fall einer gemeinsamen Vermahlung gegeben. Hierbei wurde das dort angesprochene Szenario für eine gemeinsame Vermahlung von Klinker und Kalksteinmehl exakt getroffen. Dieser Zement könnte bei gleicher Zusammensetzung nicht nur eine deutlich höhere Druckfestigkeit erreichen, sondern auch Mahlenenergie einsparen, da durch die unnötig feine Vermahlung des Kalksteinmehls der gesamte Zement eine unnötig lange Mühlenverweilzeit aufweist.

Hier kann dem Hersteller nur empfohlen werden, eine getrennte Vermahlung vorzunehmen, um das maximale Festigkeitspotential des Klinkers zu nutzen und

so mit einer gleichen Zusammensetzung vielleicht sogar einen CEM II/A-LL 42,5 N/R zu erreichen.

4.4.4 Laserbeugung und deren Grenzen

Die in dieser Arbeit gemessenen Kornverteilungen wurden alle mittels Laserbeugungsgerät *Coulter LS 230* angefertigt. Während der Messungen fielen immer wieder Abweichungen auf, die nicht direkt zu erklären waren.

Um zu klären, ob es sich um einen systematischen Fehler handelt, wurden die gleichen Proben auch auf einem Modell *Helos* der Firma *Sympatec* gemessen (bei der Firma *Sympatec*), an einem *Malvern Mastersizer 2000*, sowie an einem *Cilas-1190* der Firma *Quantachrom* getestet. An allen Geräten kann das nachfolgend beschriebene Phänomen reproduziert werden. Dieses Phänomen tritt bei breiten Kornverteilungen auf und zeigt sich dadurch, dass das Grobkorn der Verteilung falsch dargestellt wird. Dabei kommt es nicht, wie zu erwarten wäre, mal zu einer zu feinen und mal zu einer zu groben Kornverteilung, sondern systematisch immer zu einer zu feinen Kornverteilung. Deutlich wird dies, wenn grobe Substanzen vermessen werden, wie z. B. Phonolithmehl. Zwar ist Phonolithmehl heterogen, doch zeigen verschiedene Messungen immer einen Grobkornanteil bis rund 350 µm. Mischt man jedoch etwas Klinker dazu, so ist das Grobkorn bei ≤ 220 µm zu finden, obwohl der Phonolithmehlanteil bei rund 50 Gew.-% liegt. Noch extremer wird es bei Zugabe von feinem Kalksteinmehl. Liegt der Anteil an Phonolithmehl, Klinker und feinem Kalksteinmehl bei je 33 Gew.-%, so ist das Grobkorn bei ≤ 94 µm zu finden, obwohl der reine Phonolith wie beschrieben bis 350 µm als Grobkorn aufwies.

Dass dieser Effekt nicht nur in der zumischenden Richtung verläuft, sondern auch rückwärts, konnte mit Hilfe des Trennungsganges veranschaulicht werden.

So ist in Abbildung 57 ein Laborzement mit genau dieser Zusammensetzung dargestellt. Es wird deutlich wie, mit jedem Trennschritt (1. Entfernung Kalksteinmehl, 2. Entfernung Klinker) die Residualverteilung immer gröber wird. Schließlich verbleibt nur die Verteilungskurve des Phonolithmehls und passt mit der Referenz sehr gut überein. Sie zeigt wieder ein Grobkorn von ≤ 350 µm.

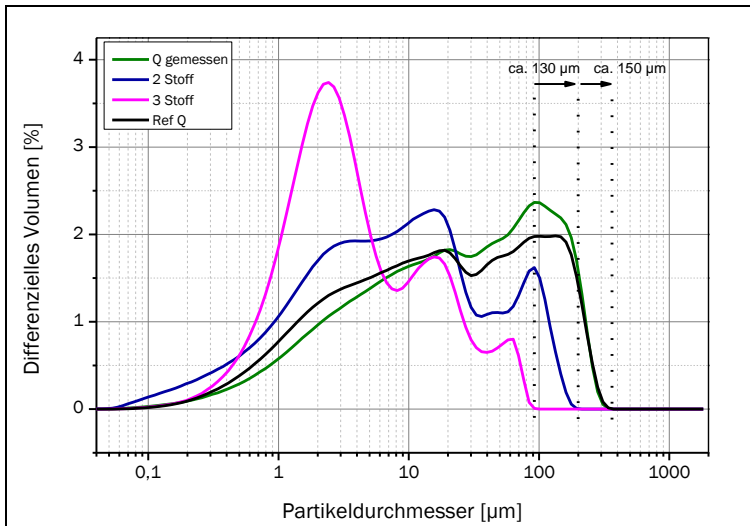


Abbildung 57: Darstellung des verfälschten Größtkorns, bei Anwesenheit von feineren Bestandteilen

Natürlich ist der Effekt nicht immer so ausgeprägt wie in diesem Beispiel, jedoch zeigt es anschaulich, wie stark der Effekt sein kann.

Auch in anderen Laborzementen konnten diese Verschiebungen (zu feineren Kornverteilungen) beobachtet werden, mit oftmals 20 - 30 µm Differenz zwischen der Referenzmessung und der scheinbaren Kornfeinheit im Gemisch.

Der naheliegendste Fehler, den die Laserbeugung macht, und der dieses Phänomen erklären könnte, liegt in der Auswertung selbst. So versucht die Software vom gemessenen Beugungsbild mittels Fourier-Analyse eine Korngrößenverteilung anzupassen, die möglichst weitgehend den Messsignalen entspricht. Dabei kommt es nie zu einer perfekten Übereinstimmung, sodass versucht wird die Abweichungsquadrate zu minimieren. Über die Abweichungsquadrate wird sichergestellt, dass nicht nur ein Wert sehr weit ausschlägt während alle anderen relativ gut passen, sondern dass alle Werte nur kleine Abweichungen aufweisen, zumindest solange die Werte linear verteilt sind.

Dies ist bei der Lasergranulometrie jedoch nicht der Fall. Die einzelnen Messwerte werden mit dem Logarithmus zur Basis 10 auf die X-Achse aufgetragen und auch der Detektor misst mit dem Logarithmus zur Basis 10. Dies bedeutet, dass z. B.

zwischen 1822 μm und 2000 μm keine Zwischenpunkte existieren. Ebenso existieren keine Zwischenpunkt im Feinbereich zwischen den beiden Messpunkten 0,04 μm und 0,044 μm .

Ein Fehler an dieser Stelle wirkt sich im ersten Fall mit dem Abweichungsquadrat von einem Punkt aus, bedeutet aber, dass 188 μm falsch berücksichtigt werden, während ein Fehler im zweiten Fall einen gleichgroßen Fehler der Abweichungsquadrate bedeutet, jedoch nur 4 nm ausmacht.

Da die Messpunktdichte im Feinbereich viel höher ist als im Grobbereich, ist es nicht verwunderlich, dass bei breiten Verteilungen besonders die groben Partikel nicht korrekt berücksichtigt werden.

Aber auch schon im mittleren Bereich kommt es zu dieser Fehleinschätzung, sodass von einer Stauchung der gesamten Verteilung hin zu feineren Partikeln gesprochen werden muss.

Besonders wenn man Kornverteilungen rückwärtig ermittelt (Ausgangsverteilung – Zwischenverteilung), ist dieser Fehler bemerkbar, weil die Residualverteilung folglich gröber sein kann als die Ausgangsverteilung/vorherige Residualverteilung und somit bei der Subtraktion der Kurven ein negativer Wert für die differentielle Verteilung resultiert.

Nun könnten alle negativen Werte gleich Null gesetzt werden. Jedoch ist die Fläche unter den differentiellen Volumen immer gleich groß, was bedeutet, dass negative Werte auch zu negativen Flächen führen und dadurch die positiven Flächen größer dargestellt werden als sie eigentlich sind. Sie würden um den negativen Faktor zu groß dargestellt.

Genau dieser Zusammenhang ist in Abbildung 58 dargestellt. In gezeigtem Beispiel wurde die Kornverteilung rückwärtig ermittelt. Durch die zu feine Darstellung der Pulvergemische ist im Kalksteinmehl ein positiver Ausschlag bei 10-20 μm und ein negativer Beitrag bei 50 bis 150 μm eingetreten. Dies zeigt sich beim ermittelten Klinker, hier sind negative Werte im Bereich 150 bis 350 μm zu verzeichnen, was ebenfalls an der feinheitsverschobenen Auswertung liegt.

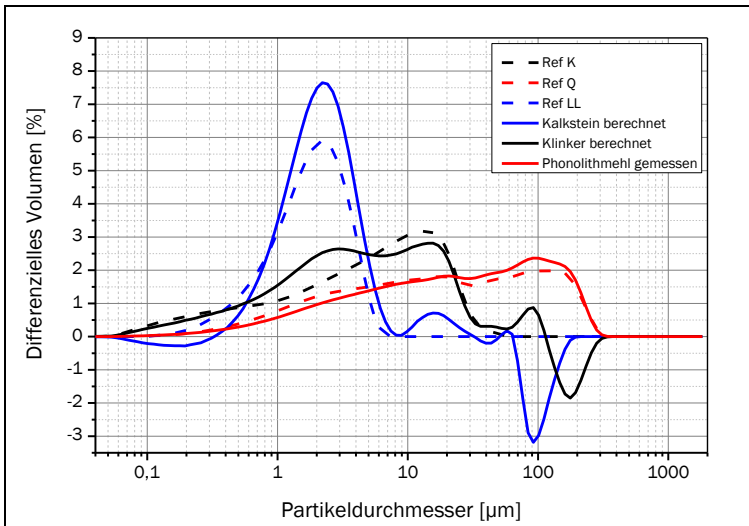


Abbildung 58: Resultierende negative Werte zur die Subtraktion der Residualkurven, entstanden durch Auswertefehler im Grobbereich

Obwohl es zu den oben genannten Verzerrungen bei der Laserbeugung kommt, sind die gewünschten Zusammenhänge klar zu erkennen. Da die Laserbeugung die bei weitem kostengünstigste und in der Industrie verbreitetste Methode darstellt, ist sie das Instrument der Wahl zur Bestimmung der Kornverteilungen, trotz dieser systematischen Fehlerquelle.

Ein Verbesserungspotential, zum Beispiel durch Neugewichtung der einzelnen Messpunkte kann an dieser Stelle jedoch als überfällig angemahnt werden.

4.5 Werksmethode

Bei der Entwicklung der Werksmethode war eine schnelle und kostengünstige Methode zur Erlangung einfacher Kennwerte in Korrelation zur inneren Kornverteilung gefragt. Dabei sollte der Ausgangszement in drei Fraktionen gesichtet werden, um anschließend Kenntnis über die innere Kornverteilung der drei gesichteten Fraktion zu erlangen.

Mehrere Sichtertypen von verschiedenen Herstellern kamen in Frage, einer zeigte jedoch die überzeugendsten Leistungen, wie in Tabelle 29 dargestellt.

Tabelle 29: Sichtertypen im Vergleich

Verfahren	Fraktionen	Reinigung	Trennschärfe	Mali
Turborad	2	langsam	+/-	Es verbleibt viel Feingut im Grobgut
Zyklon	2 (je Zyklon)	schnell	schlecht	
Siebturm	beliebig	langsam	hoch	Siebung nicht unter 25 µm sinnvoll
Ellbow-Jet	3	schnell	gut	Noch keine Desagglomerations-einheit verfügbar

Die anschließende Untersuchung der klassierten Fraktionen kann mittels Röntgenbeugung und Rietveld-Verfeinerung, aber auch über Elementanalyse, erfolgen. Falls beispielsweise nur der Kalksteinmehlanteil der einzelnen Fraktionen von Interesse ist, reicht eine Entsäuerung der Fraktionen im Laborofen aus, um die benötigten Kennwerte zu erhalten.

Zur Klassierung der Zemente konnte ein in Europa bislang noch recht unbekanntes Gerät identifiziert werden (Ellbow-Jet), das exakt die geforderten Spezifikationen, wie Trennschärfe, Trennen in drei Fraktionen und Klassiergeschwindigkeit sowie die Anforderung nach einer einfachen Reinigung erfüllt (Tabelle 29).

4.5.1 Der Sichter EJ-L3

Beim Klassierer Matsubo EJ-L3 (Elbow Jet - Labo 3) handelt es sich um die dritte Generation eines Umlenkwindrichters, bei dem der Feedstrom direkt in drei Fraktionen klassiert werden kann, siehe Kap. 3.4.

Da dieser Sichter nach Angaben des Herstellers bislang noch nie mit Zement erprobt wurde, mussten zunächst passende Parameter zur Klassierung von Zementen verifiziert werden. Schon nach wenigen Probeläufen konnte ein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden.

Hierfür wurden die Sichterscharen auf die geräteeigenen Parameter des EJ-L3 bei $f = 24,6$; $m = 49,9$ (Stellung der Scharen im Gerät) bei einer Druckluftzuführung von 0,3 MPa durchgeführt. Diese Werte wurden bei einer Reihe von Vortests ermittelt, um Trennschnitte bei 10 μm und 35 μm zu erreichen. Durch Variation dieser Parameter kann aber auch jeder andere gewünschte Trennschnitt (z. B. 5 μm und 50 μm) eingestellt werden. Vor allem auf einen sauberen Trennschritt im Feinbereich wurde geachtet. Dennoch kann besonders bei der Sichtereinstellung (Luftdruck, Scharenstellung, etc.) noch ein Verbesserungspotenzial festgestellt werden, da hierfür nur relativ wenig Zeit zur Verfügung stand.

Bei einer Einstellung von 0,3 MPa Druckluft werden die Partikel laut Hersteller fast auf Schallgeschwindigkeit beschleunigt und laminar in die Trennkammer eingetragen. Schwerere Partikel können der anschließenden Kurvenbewegung nicht folgen und werden über die Zentrifugalkräfte auf außenliegende Bahnen geleitet, während leichte, kleine Partikel mit der Luft um den „Ellenbogen“ (Kurvenform) herum geleitet werden. Durch einfache Trennscharen kann die Sichtgrenze sowohl von der Feinst- als auch von der mittleren Fraktion genau gewählt werden.

In Abbildung 59 sind der letzte Vortest (Parameterbestimmung des Gerätes) und die daraus erhaltenen kumulativen Kornverteilungen dargestellt. Da diese Testzemente nur in Japan direkt vor Ort untersucht wurden, ist die Datenmenge der Korngrößenverteilungen gegenüber den selbstvermessen Zementen etwas

geringer. Bei dem dort verwendeten Laserbeugungsgerät handelte es sich um ein Helos (1. Generation) der Firma Sympatec.

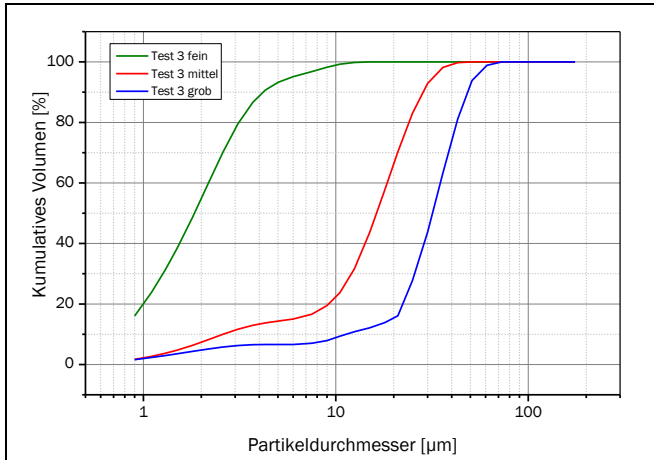


Abbildung 59: Trennkurven des Sichters EJ-L3, gemessen an einem Helos 1. Generation

In den Folgemessungen wurde diese Einstellung immer beibehalten. Dabei wies der Sichter eine Arbeitsleistung von ca. 2 kg /h (je nach Menge des Feinanteils) auf. Die Reinigung ließ sich einfach durchzuführen. So kann der Sichter durch wenige Sechskantschrauben geöffnet werden und anschließend mittels Druckluft nahezu spurenfrei gesäubert werden. Der Einsatz eines Pinsels war nur in wenigen Fällen notwendig, hauptsächlich bei Anwesenheit von großen Mengen feinen Kalksteinmehls. Wie bereits in Kap 3.4 beschrieben, wurde eine Einstellung gewählt, bei der die Trenngrenzen bei zirka 10 µm und 45 µm liegen.

In Abbildung 60 ist die geöffnete, verunreinigte Trennkammer dargestellt und in Abbildung 61 der Sichter EJ-Labo 3 in der Frontansicht mit geschlossener Trennkammer.

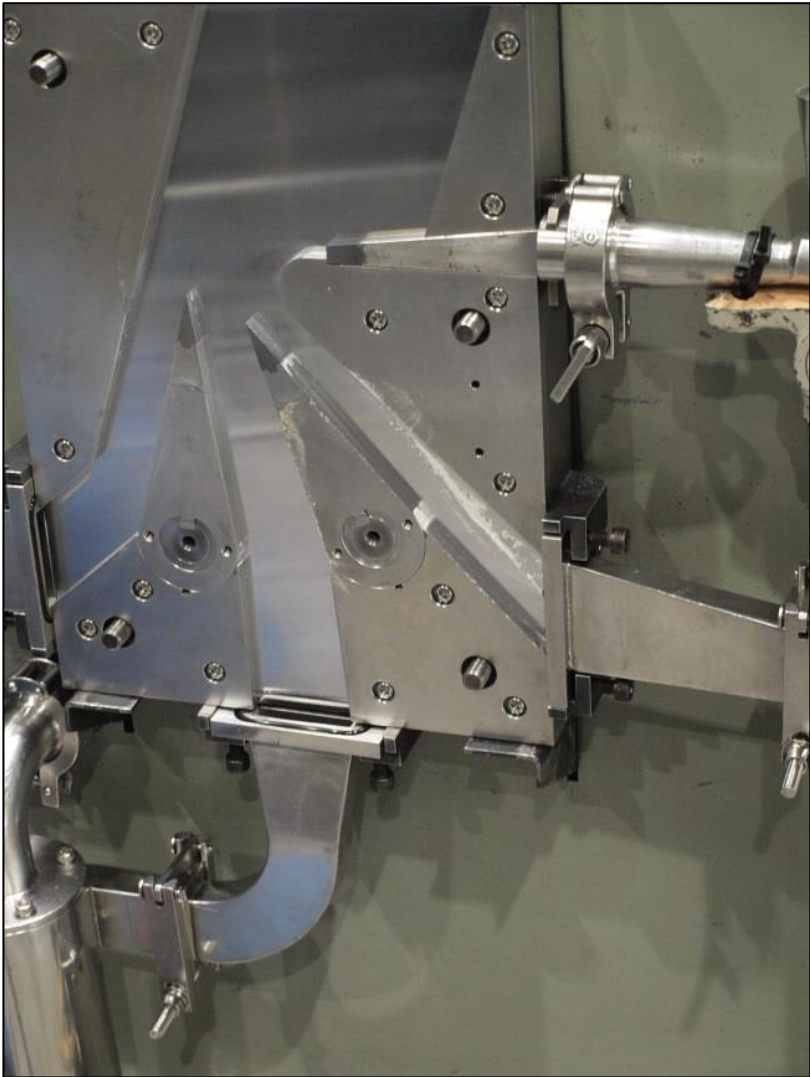


Abbildung 60: Siebter Matsubo EJ-L3 mit offener Trennkammer, drei nach unten gerichteten Kanäle für die Grob-, Mittel- und Feinfraktion die (v. l. nach r.)



Abbildung 61: Matsubo EJ-L3 mit geschlossener Trennkammer, Frontalaufnahme

Es wurden 20 Zemente klassiert. In Tabelle 30 sind die Ergebnisse der Sichterversuche veranschaulicht. Dabei sind die Gesamtgewichte (Einwaage Zement) sowie die Auswaagen jeder Fraktion und der Verlust durch die Sichtung angegeben. Bei den Zementen 1 bis 14 handelt es sich um Laborzemente, bei den Zementen 15 - 20 um industrielle Zemente.

Tabelle 30: Sichterergebnisse und Verlust an Material durch die Sichtung

Zementprobe	Einwaage	fein	mittel	grob	gesamt	Verlust
#	[g]					[Gew.-%]
1	505,9	216,3	49,3	56,5	322,1	--
2	509,5	90,3	135,0	276,9	502,2	1,43
3	509,5	159,7	230,2	113,3	503,2	1,24
4	501,5	162,0	200,7	124,1	486,8	2,94
5	507,8	178,0	184,3	133,9	496,2	2,27
6	507,9	253,2	140,6	95,5	489,3	3,66
7	503,1	153,0	208,2	137,2	498,4	0,93
8	509,2	194,0	189,3	112,0	495,3	2,73
9	509,9	219,9	196,1	79,4	495,4	2,85
10	514,8	137,2	200,7	171,2	509,1	1,10
11	501,8	162,7	230,0	101,4	494,1	1,53
12	499,0	187,6	203,9	98,1	489,6	1,89
13	518,8	151,4	214,2	147,4	513,0	1,12
14	508,5	156,5	200,7	142,5	499,7	1,73
15	500,0	227,1	256,4	14,5	498,0	0,40
16	500,0	182,0	244,4	66,7	493,1	1,39
17	506,9	170,3	203,2	126,4	499,9	1,38
18	505,2	174,8	236,9	80,8	492,5	2,52
19	506,4	261,2	205,0	21,0	487,2	3,79
20	500,0	156,8	218,9	123,0	498,7	0,26

Wie zu erkennen ist, sind die Verluste durch die Sichtung, bezogen auf die Aufgabemenge, minimal. Als höchster Wert ist hier Zement 19 mit einem Verlust von 3,79 Gew.-% zu nennen, wobei nicht ausgeschlossen ist, das hier und bei Zement 6 ein kleiner Rest im Schneckenförderer verblieben ist. Im Mittel bewegen sich die Verluste bei unter 1,85 Gew.-%. Zement 1 kann nicht in diese Rechnung einbezogen werden, da ein Teil dieses Zementes zur Findung der Parameter benötigt wurde. Somit konnten nur die 322,1 g Auswaage festgestellt werden. Auch hier ist jedoch nicht mit mehr Verlust zu rechnen als bei den übrigen Zementen.

Dabei lagen die Gewichtsanteile der Fraktionen bei allen Zementen nicht sehr unterschiedlich verteilt vor.

Während die Laborzemente eine größere Abweichung aufweisen, weil diese so hergestellt wurden, dass eine Abweichung vorhanden ist, konnte bei den industriell gefertigten Zementen (Unabhängig von Zusammensetzung oder Festigkeitsklasse) nur ein überraschend geringer Unterschied nachgewiesen werden.

Die höchsten Gewichtsanteile sind bei industriellen Zementen hauptsächlich in der mittleren Fraktion zu finden. Die maximalen Auswaagen wurden in grün gekennzeichnet. Lediglich Zement 19 hat einen sehr hohen Feinanteil > 50 Gew.-%.

Dass die industriellen Zemente hauptsächlich einen hohen Anteil der mittleren Fraktion zwischen 10 µm und 35 µm aufweisen, war zu erwarten, da die Zementwerksbetreiber zum Einen auf eine wirtschaftliche Herstellung der Zemente achten und folglich keine Übermahlung der Zemente erzeugen möchten. Zum Anderen war die Feinstfraktion mit max. 10 µm relativ fein gewählt. Mit einer Verschiebung hin zu 15 µm als Trenngrenze zwischen feinem und mittlerem Material wäre auch ein deutlich größerer Teil im Feingut zu finden.

Abschließend ist die Verteilung der Hauptbestandteile der einzelnen Fraktionen von Interesse, um Kennwerte generieren zu können.

Die externe Trockendispergiereinheit des Gerätes kann dabei sogar noch optimiert werden, da es bislang nicht möglich war Agglomerate restlos aufzutrennen. Dadurch gelangen Agglomerate in die mittlere und auch grobe Fraktion, sodass hier kleine Mengen an Feinmaterial gefunden werden. Bislang wird per Feedschnecke das Material in den Luftstrom hineingefördert. Die hohen Windgeschwindigkeiten im Luftstrom reichen für eine vollständige Desagglomeration jedoch nicht aus. Hier wäre ein Druckluftinjektor oder Ähnliches vor den Luftstrom geschaltet wesentlich effektiver und würde die Trennschärfe deutlich erhöhen. Ebenso könnte der Einsatz von größeren Mengen Mahlhilfsmitteln, die mit dem Ausgangspulver vermengt werden, bei der

Desagglomeration der Partikel hilfreich sein. Als geeignet für Zement erscheinen die klassischen Mahlhilfen wie Glykol oder Triethanolamin.

4.5.1 Analyse der Zemente mittels Röntgendiffraktometrie / Rietveld-Verfeinerung

Der naheliegendste Ansatz zur Bestimmung der enthaltenen Hauptbestandteile der gesichteten Zementfraktionen des EJ-L3 ist die Analyse mittels Röntgendiffraktometrie und Rietveldverfeinerung (Kap. 3.2). Hierbei werden nicht nur die entsprechenden Phasen im Pulvergemisch analysiert, sondern zudem auch deren gewichtsprozentualer Anteil. Dabei fallen für eine Messung nur zirka 30 Minuten an. Die anschließende Auswertung nach Rietveld kann mit leistungsfähigen Computern innerhalb von wenigen Minuten erfolgen, insbesondere, wenn im Werksbetrieb die Art der Hauptbestandteile und die Mahlanlagenparameter nur in engen Grenzen variieren.

Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass bei Proben mit feinem Kalksteinmehl (0 – 10 µm) und teilweise auch mit gröberem Kalksteinmehl (10 - 35 µm) bei der Röntgen-Auswertung der innere Standard bei der Tablettenpräparation „überdeckt“ wird. Dies äußert sich in zu geringen Anteilen an röntgenographisch bestimmtem inneren Standard, welcher der Probe hinzugefügt wurde. Wodurch dieses „Überdecken“ des inneren Standards genau zustande kommt ist unklar. Auch weitergehende Untersuchungen mittels TG/DTA, bei denen der Kalksteinmehlgehalt mittels Glühverlust nachgewiesen wurde, entsprachen den erwarteten Ergebnissen.

Durch die TG-Auswertung kommt es zu einer Überbewertung an Kalksteinmehl, oder dieses kann aber durch das im Klinker vorhandene Kalksteinmehl (ca. 2 Gew.-%) erklärt werden (Siehe Anhang TG1 und TG2).

Durch diesen Überdeckungseffekt wird bei der Rietveld-Verfeinerung zu wenig Standard gefunden, was folglich zu negativen Werten für den amorphen Anteil bei der Berechnung führt wodurch Anteile an kristalliner Substanz von mehr als 100 % bei der Auswertung resultieren. Diese Messungen wurden als unbrauchbar eingestuft. Auch eine Variation des inneren Standards, wobei neben Titanoxid

auch Zinkoxid, Ceroxid und Korund (in zwei verschiedenen Feinheiten) erprobt wurde, konnte das Problem nicht beheben. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt das AiF Forschungsvorhaben 17397 N [AiF 17397 N]. Dort wurden ebenfalls Probleme bei der Auswertung von kalksteinmehlhaltigen Zementen beschrieben, die sich bei einem nicht näher bestimmbaren Anteil des Kalksteinmehls äußerten.

4.5.2 Ergebnis der Zementanalysen

Insgesamt wurden 20 Zemente gesichtet und im Anschluss lasergranulometrisch analysiert.

Hierfür wurden 13 Zemente im Labor gemischt sowie sieben industrielle Zemente beprobt. In Tabelle 31 sind die Mischungen der Laborzemente dargestellt.

Tabelle 31: Gesichtete Zemente und deren Zusammensetzung, Aufgabegut

	Zusammensetzung [Gew.-%]	Menge
<u>Im Labor gefertigte Zemente:</u>		
1. K + LL (feinst)	60+40	500 g
2. K + LL (grob)	60+40	500 g
3. K + S	60+40	500 g
4. K + D	90+10	500 g
5. K + T	60+40	500 g
6. K + Q	60+40	500 g
7. K + V	60+40	500 g
8. K + W	60+40	500 g
9. K + S + LL (feinst)	35+45+20	500 g
10. K + S + LL (grob)	35+45+20	500 g
11. K + S + V	35+45+20	500 g
12. K + S + V + LL (feinst)	35+35+20+10	500 g
13. K + S + V + LL (grob)	35+35+20+10	500 g
14. K + P	60+40	500 g
<u>Industrielle Zemente:</u>		
15. CEM II/B-M (S-LL)		500 g
16. CEM II/B-M (S-LL)		500 g
17. CEM II/A-LL 32,5 R		500 g
18. CEM II/A-S 52,5 N		500 g
19. CEM IV/B-P Trasszement		500 g
20. CEM III A		500 g

Da jeder Zement in drei Fraktionen gesichtet wurde, sind 60 Fraktionen erzeugt worden, die anschließend per Röntgenbeugung inkl. Rietveld-Verfeinerung analysiert wurden. Wie beschrieben konnten die kalksteinmehlhaltigen Zemente nicht korrekt analysiert werden (Probezemente 1,2,9,10,12,13,15,16,17).

Aus diesem Grund wurden die drei Zemente die neben Klinker nur Kalkstein enthielten, durch einen einfachen Entsäuerungsschritt auf ihren Kalksteinanteil hin untersucht. Es handelt sich um die Zemente 1, 2 und 17.

Natürlich haben Unreinheiten der jeweiligen Hauptbestandteile einen Einfluß auf das Analyseergebnis, jedoch war dies bei dem hier verwendeten Kalksteinmehl so gut wie auszuschließen, da es eine Reinheit von > 98 Gew.-% aufweist.

Dennoch kann eine Analyse nur so exakt sein, wie es die Unreinheiten der eingesetzten Stoffe zulassen.

Die Glühverlustergebnisse sind in Tabelle 32 dargestellt.

Tabelle 32: Glühverlust der gesichteten Zementfraktionen im Vergleich zu den berechneten Einwaagen (realer Anteil)

		fein	mittel	grob	Gesamt Anteil
Zement 1	LL Anteil [Gew.-%]	69,32	7,84	2,61	40,99
	Verteilung KSM (berechnet)	60,24	12,50	0,00	40,00
Zement 2	LL Anteil [Gew.-%]	13,27	9,57	65,00	38,95
	Verteilung KSM (berechnet)	13,16	13,33	62,68	40,00
Zement 17	LL Anteil [Gew.-%]	32,27	13,02	7,61	17,74
	unbekannt	-	-	-	-

Die berechneten Einwaagen ergeben sich aus den Anteilen der Hauptbestandteile in dem gesichteten Korngrößenbereich. Da dieser nicht perfekt trennscharf gesichtet wurde, kommt es zu rechnerisch nicht kalkulierbaren Verzerrungen. Diese liegen bei genauer Betrachtung der Ergebnisse jedoch in einem geringen Prozentbereich. Ein Kennwert für die Zemente 1 und 2 lässt sich leicht ableiten. Während Zement 1 im Feinbereich zu über 60 Gew.-% aus Kalksteinmehl besteht und nur geringe Mengen in der mittleren Fraktion aufweist, ist bei Zement 2 das Gegenteil der Fall. Hier besteht die Grobfraktion zu über 62 Gew.-% aus Kalksteinmehl und die feine und mittlere Fraktion enthalten jeweils nur geringe Mengen des Kalksteinmehls. Bei Zement 17, der durch gemeinsame Vermahlung entstand, war die innere Kornverteilung nicht bekannt. Dieser industriell gefertigte Zement enthielt den größten Anteil an Kalksteinmehl in der Feinfraktion. Dies erklärt auch die niedrige Festigkeitsklasse (32,5 N). Wäre hier mehr Kalksteinmehl in der Grobfraktion und nicht in der Feinfraktion enthalten, ließe sich die Festigkeitsklasse sicherlich deutlich erhöhen.

Es zeigte sich, dass die zugegebenen Kalksteinmehlfractionen der Zemente 1 und 2 nachträglich gut herausgearbeitet werden konnten. Für den industriellen Zement 17 konnte eine starke Anreicherung im Feinbereich verifiziert werden.

Die Trennschnitte des Sichters lagen hierfür bei 10 μm und 35 μm und entsprachen somit den Anforderungen. In Abbildung 62 sind die einzelnen Fraktionen von Zement 1 dargestellt.

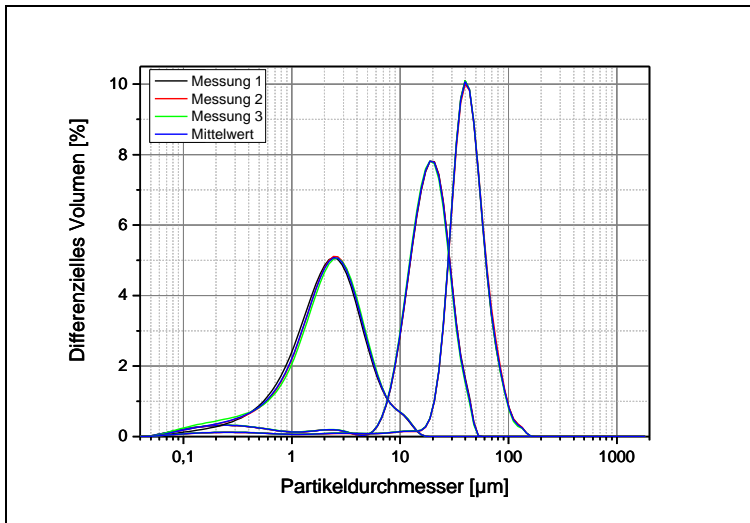


Abbildung 62: Zement 1, differentielle Darstellung

Der scharfe Trennschnitt bei 10 µm ist gut zu erkennen. Hierbei gibt es nur Überschneidungen im Bereich von 10 %, was für eine schnelle Sichtung einen sehr guten Wert darstellt. Der zweite Trennschnitt zeigt eine höhere Überschneidung (ca. 35 %), reicht aber aus, um einen Eindruck von den Fraktionen zu erlangen. Obwohl die grobe Fraktion auch Partikel bis 20 µm und feiner enthält, sind nur hier grobe Partikel mit 60 µm und größer zu finden. Die mittlere Fraktion enthält sowohl Partikel der feinen wie auch der groben Fraktion. Dennoch besitzt sie die Mehrzahl der Partikel im Bereich zwischen 10 µm und 35 µm (80 % im gewünschten Bereich). Deutlicher werden diese Zusammenhänge in der kumulativen Darstellung (Abbildung 63). Dass auch in der mittleren und groben Fraktion ein gewisser Anteil an Feinstmaterial zu finden ist, liegt schlicht an der unzureichenden Desagglomeration durch den Schneckenfeeder am Sichter selbst. Durch geeignetere Desagglomerationseinheiten könnte hier ein besseres Ergebnis erzielt werden.

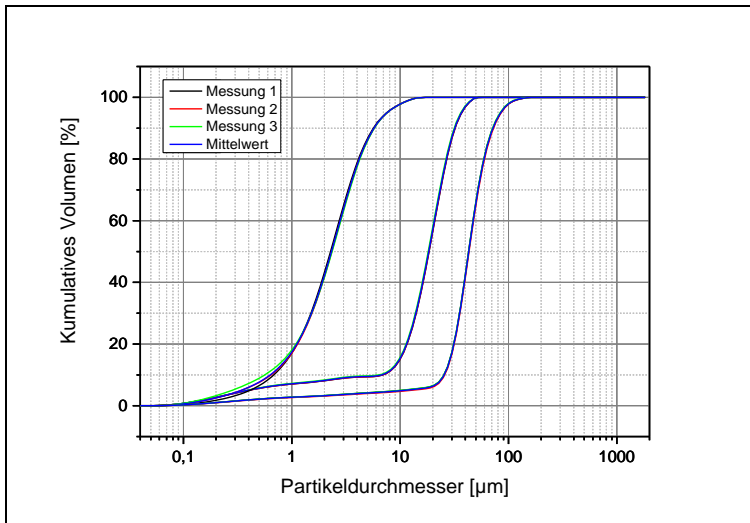


Abbildung 63: Zement 1, kumulative Darstellung

Für die Zemente 2 bis 20 sind die entsprechenden Korngrößenverteilungen der einzelnen Fraktionen im Anhang zu finden.

Die mittels Röntgenbeugung/Rietveld bestimmten prozentualen Anteile der Hauptbestandteile sind in Tabelle 33 wiedergegeben. Hierfür wurden sie den drei gesichteten Fraktionen zugeordnet. Unter der Bezeichnung X verstehen sich die übrigen Phasen, die Tabelle 34 zu entnehmen sind. Bei den Zementen 11 bis 13 fassen sie Flugasche (V) und Hüttensand (S) zusammen, da die amorphen Anteile dieser Phasen nicht unterscheidbar sind.

Da eine Rietveld-Verfeinerung nur bei hinreichend exakter Annäherung an das Diffraktogramm sinnvoll ist, konnten einige Zemente nicht analysiert werden. Bei diesen Zementen konnten mehr als 20 Phasen identifiziert werden, was mit Schwierigkeiten bei der Auswertung einhergeht. Dazu gehören die Zemente 8, 14 und 19, da sowohl Braunkohlenflugasche als auch Trass zu viele Phasen aufweisen. Grundsätzlich gilt bei Rietveld, je weniger Phasen, desto exakter die Bestimmung.

Insgesamt ist festzuhalten, dass die röntgenographischen Untersuchungen die geforderten Kennwerte für die Zemente erbringen. Zwölf der 20 Zemente konnten

mittels Glühverlust und Röntgenbeugung mit Rietveld-Verfeinerung zutreffend analysiert werden.

Die verbleibenden acht Zemente konnten nicht zutreffend analysiert werden. Bei den Vierstoffgemischen waren zu viele Phasen enthalten, um sowohl eine Rietveld-Auswertung zu gewährleisten, als auch um diese nachträglich zuzuordnen. Weiter gab es die erwähnten Probleme mit feinem Kalksteinmehl, was es unmöglich machte, die betroffenen Zemente überhaupt per Rietveld-Analyse auszuwerten.

Für weiterführende Untersuchungen sollte nach [Pöl17] ein sehr feiner innerer Standard verwendet werden, sodass die störenden Texturierungseffekte des feinen, aber auch des normalen Kalksteinmehls umgangen werden können. Diese Erkenntnis führte zum Entschluss mit Korund (0 - 5 μm) weiter zu arbeiten. Somit konnten bessere Resultate erzielt werden. Aber auch dieser Standard war nicht in der Lage, den scheinbar kristallinen Anteil dieser Zemente unter 100 % zu senken.

Tabelle 33: Anteile nach Analyse													
	K [Gew.-%]			LL [Gew.-%]			S [Gew.-%]			X [Gew.-%]			
	fein	mittel	grob	fein	mittel	grob	fein	mittel	grob	fein	mittel	grob	
Zement 3	68,7	70,9	67	0	0	0	31,6	29,1	32,8	0	0	0	
Zement 4	85,4	98,4	72,7	0	0	0	0	0	0	15	3,8	27,3	
Zement 5	62,7	81,2	49,3	0	0	0	0	0	0	37,4	23,5	51,9	
Zement 6	33,8	91,5	84,9	0	0	0	0	0	0	66,3	12,4	15,4	
Zement 7	62,2	81,6	54,7	0	0	0	0	0	0	36,5	24,4	48,7	
Zement 9	29,8	51,3	53,9	44,7	4,2	2,5	26,7	47,2	39,5	0	0	0	
Zement 10	53,3	52,5	24,5	4,4	5,4	52,4	45,1	45,6	24,1	0	0	0	
Zement 11	39,8	41,5	36,2	0	0	0	0	0	0	60,5	59,2	64,9	
Zement 12	34	46,6	41,6	28,6	3,5	1,4	0	0	0	38,1	50,7	58,1	
Zement 13	41,7	43	26,7	3,4	3,7	32,1	0	0	0	57,8	54,1	41,8	

Tabelle 34: Ergebnisse der XRD-Auswertung

	Einwaage der Kompositzemente [g]						Berechnete Werte aus XRD-Werte und Auswaage der Fraktionen [g]				
	K	LL	S	X	Gesamt		K	LL	S	X	Summe
Zement 3	304,80		205,00		509,80		348,84	0,00	154,62	0,00	503,45
	K			D							
Zement 4	455,10			50,10	505,20		426,06	0,00	0,00	65,81	491,86
	K			T							
Zement 5	304,10			204,80	508,90		327,33	0,00	0,00	179,41	506,75
	K			Q							
Zement 6	305,00			205,90	510,90		295,31	0,00	0,00	200,01	495,32
	K			V							
Zement 7	301,88			201,79	503,67		340,11	0,00	0,00	173,46	513,57
	K	LL	S								
Zement 9	180,00	102,50	230,00		512,50		208,98	108,52	182,68	0,00	500,17
	K	LL	S								
Zement 10	180,20	104,70	229,70		514,60		220,41	106,53	194,63	0,00	521,58
	K		S	V						amorph	
Zement 11	175,00		225,06	102,66	502,72		196,91	0,00	0,00	300,40	497,31
	K	LL	S	V						amorph	
Zement 12	175,06	50,98	175,44	100,19	501,67		199,61	62,16	0,00	231,85	493,62
	K	LL	S	V						amorph	
Zement 13	179,50	55,00	180,00	104,90	519,40		194,60	60,39	0,00	265,00	519,99

Vor allem die Anteile an Hüttensand, der sich nur über den amorphen Anteil bestimmen lässt, sind unterbewertet worden (Tabelle 33). Warum der Hüttensand unterbewertet wurde, lässt sich an dieser Stelle nicht eindeutig klären. Es muss jedoch an dem zu niedrigen bestimmten amorphen Anteil liegen, da der hier verwendete Hüttensandanteil einen Glasanteil von über 98 % besitzt.

Es handelt sich aber um einen systematischen Fehler, der in jeder Messung auftritt und eine Unterbewertung von zirka 10 Gew.-% darstellt. Der Klinker wird um 10 % überbewertet, unabhängig davon, ob ein weiterer Hauptbestandteil vorhanden ist oder nicht. Grobes (oder durch Glühverlust bestimmtes) Kalksteinmehl wird gut wiedergegeben, ebenso wie Phonolithmehl.

Trotz dieser Verzerrung bei den amorphen Anteilen sowie einiger kleinerer Fehler der anderen Hauptbestandteile, lassen sich aus jedem analysierten Zement Kennwerte ermitteln, die den Anforderungen im Werk genügen würden. So ist in Tabelle 34 ist klar zu erkennen, welcher Hauptbestandteil sich in welcher Fraktion angereichert hat. Mit Hilfe dieser Auswertung ist ein Zementwerk in der Lage, die durch gemeinsame Vermahlung hergestellten Zemente zu analysieren und bei Bedarf durch Änderung der Zusammensetzung oder durch semigetrennte Vermahlung eine optimale innere Kornverteilung einzustellen.

Insbesondere die Gleichmäßigkeit der Qualitätsparameter lässt sich sehr gut mit der Sichtung in drei Fraktionen kontrollieren.

4.5.3 Andere Auswerteverfahren

Als weitere Auswerteverfahren der gesichteten Fraktionen ist zunächst der Glühverlust als einfachste Methode zu nennen. Diese Methode erwies sich als sehr wirkungsvoll bei der exakten Bestimmung des enthaltenen Kalksteinmehlgehalts. Hinzu kommt, dass jedes Zementwerk üblicherweise über einen Laborofen bis 1050 °C Maximaltemperatur verfügt.

Ein Fehler bei Vorhandensein von anderen Hauptbestandteilen neben Kalksteinmehl ist hier jedoch nicht auszuschließen. Sind andere Hauptbestandteile bereits vorcarbonatisiert, so werden diese ebenfalls entsäuert und der resultierende Gewichtsverlust wird dem Kalkstein zugesprochen.

Empfindlich für dieses Verhalten sind alle Hauptbestandteile, die vor Ihrer Verwendung stark erhitzt wurden und / oder Portlandit enthalten wie Hüttensand, Flugaschen (W und V), das getemperte Puzzolan Phonolithmehl sowie der gebrannte Ölschiefer. Jedoch sollten diese Hauptbestandteile aus qualitativen Gründen zeitnah verwendet werden, da durch zu lange Lagerung die Festigkeitsbildung vermindert wird. Jedoch kann der Glühverlust nur dann exakte Ergebnisse liefern, wenn nur Kalksteinmehl und Klinker gemischt vorliegen.

Als weitere Methode kann die Röntgenfluoreszenzanalyse (Kap. 3.2.3) aufgeführt werden. Hierbei wird pro Hauptbestandteil ein charakteristisches Element ausgewählt und hierrüber der Gehalt dieses Hauptbestandteils bestimmt. Da die Gehalte an charakteristischen Elementen im Normalfall jedoch eher gering sind, ist diese Methode nicht sehr präzise. Positiv hervorzuheben ist jedoch, dass nahezu jedes Zementwerk in Deutschland eine RFA besitzt. Für Hüttensand sei an dieser Stelle beispielhaft der Gehalt von TiO_2 zu nennen. Bei jeder Anlieferung wird der TiO_2 -Gehalt bestimmt. Damit kann im Gemisch später anhand des TiO_2 -Gehaltes die Menge an Hüttensand in jeder Fraktion ermittelt werden, vorausgesetzt, keiner der anderen Hauptbestandteile enthält nennenswerte Mengen an TiO_2 .

Andere Möglichkeiten stellen EDX-Mapping, Malvern G3-ID Raman, Tomographie und weitere in der Zementtechnologie bisher nicht nennenswert vertretene Methoden dar.

Beim EDX-Mapping wird eine mit Probenmaterial dünn belegte Fläche im Rasterelektronenmikroskop Punkt für Punkt auf ihre Elementzusammensetzung hin untersucht. Diese Methode ist sehr exakt, untersucht aber nur eine kleinere Zahl an Partikeln. Diese Methode ist jedoch als sehr zeitintensiv und kostenintensiv einzuschätzen.

Das Malvern G3-ID Raman ist ein Lichtmikroskop mit integrierter Ramaneinheit. Das Probematerial wird auf eine Glasplatte möglichst einlagig aufgebracht. Die Partikelgröße wird dann per Bildanalyse ausgewertet. Hierfür können sehr viele Partikel schnell auf ihren Durchmesser hin untersucht werden. Die Zusammensetzung wird dann per Ramaneinheit ausgewertet. Je Partikel benötigt

die Ramaneinheit für eine zweifelsfreie Verifizierung eines Partikels bis zu 3 Minuten.

Es können folglich nur einige hundert Partikel auf ihre Zusammensetzung hin untersucht werden. Heterogenitätseffekte werden dabei nicht berücksichtigt.

Bei der Tomographie wird ein Probevolumen mit harter Röntgenstrahlung durchstrahlt. Da die Probe während der Bestrahlung gedreht wird, kann anschließend ein 3D-Modell der Probe erstellt werden. Meist erfolgt die Unterscheidung der einzelnen Bestandteile durch Analyse der Dichte an jedem einzelnen Voxel (3D Bildpunkt). Die Auflösung ist hierbei begrenzt. Zurzeit gibt es in Hamburg und Berlin Synchrotron-Tomographen, die eine Auflösung von bis zu 1 μm pro Voxel erreichen. Partikel die kleiner als 1 μm sind, werden folglich mit anderen Partikeln „verschmolzen“. Eine wirkliche Auswertung kann erst bei Partikeln mit einer Größe von rund 5 μm erfolgen (5 μm pro Voxel Kantenlänge).

Es zeigte sich jedoch das Problem, dass sich die kleineren Partikel zu einer Art Grundmasse verbinden, die nicht nach Hauptbestandteilen analysierbar ist. Lediglich die größeren Partikel ließen sich nach ihrer Dichte auswerten. Insgesamt stellt diese Methode die teuerste Methode dar. Bislang ist ein Synchrotronring nötig, um Zementproben auswerten zu können.

4.6 Validierung der Methoden

Da eine Ergebnisbewertung fehlt, mussten die Verfahren ihre Analyseergebnisse gegenseitig verifizieren. So wurden einige der in Japan gesichteten Zemente zugleich im nasschemischen Trennungsgang analysiert. Dabei war wichtig, dass die gefundenen Kennwerte durch die Labormethode bestätigt wurden. Besonders bei industriellen Zementen war die Analysierbarkeit von Interesse, da hier kein im Labor erzeugter Zement vorlag, sondern ein Zement mit unbekannter „innerer“ Kornverteilung aus gemeinsamer Vermahlung.

Werden die Kennwerte mit den Ergebnissen des nasschemischen Trennungsganges verglichen, so ist festzuhalten, dass die Ergebnisse gute Übereinstimmungen aufzeigen. Deutlich wird dies beispielhaft am Zement 17, der in Japan gesichtet wurde. Hierbei wurde das Kalksteinmehl überwiegend in der Feinfraktion bis 10 μm gefunden (Anteil hier 32,3 Gew.-%) und etwas davon in der

mittleren Fraktion 10 μm bis 35 μm (13 Gew.-%). Kleine Werte an Gewichtsverlust in der Grobfraktion können hier der bereits eingetretene Hydratation oder Carbonatisierung des Zementes zugeordnet werden bzw. rühren von der unvollständigen Desagglomeration der Dispergiereinheit her. Vergleicht man dieses Ergebnis eines bis dahin nicht analysierbaren Zementes mit dem nasschemischen Trennungsgang, so ist dieser Zusammenhang klar wiederzufinden (Abbildung 56, hier nachstehend als Wiederholung ohne Nummerierung).

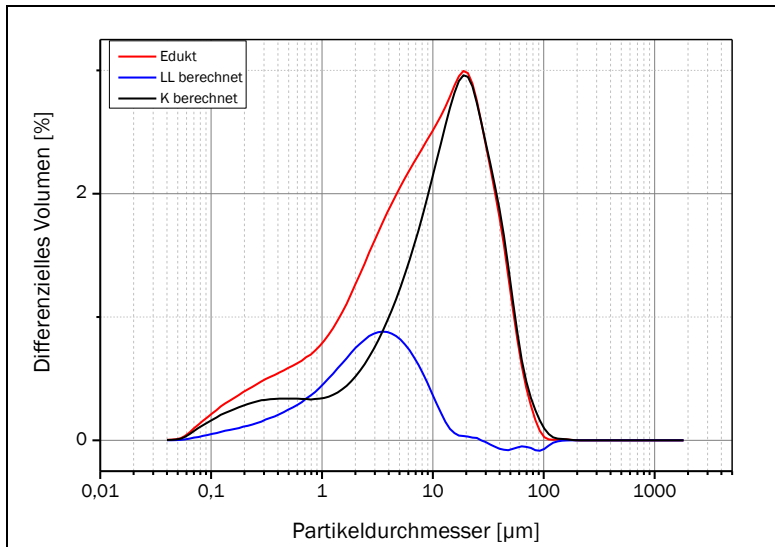
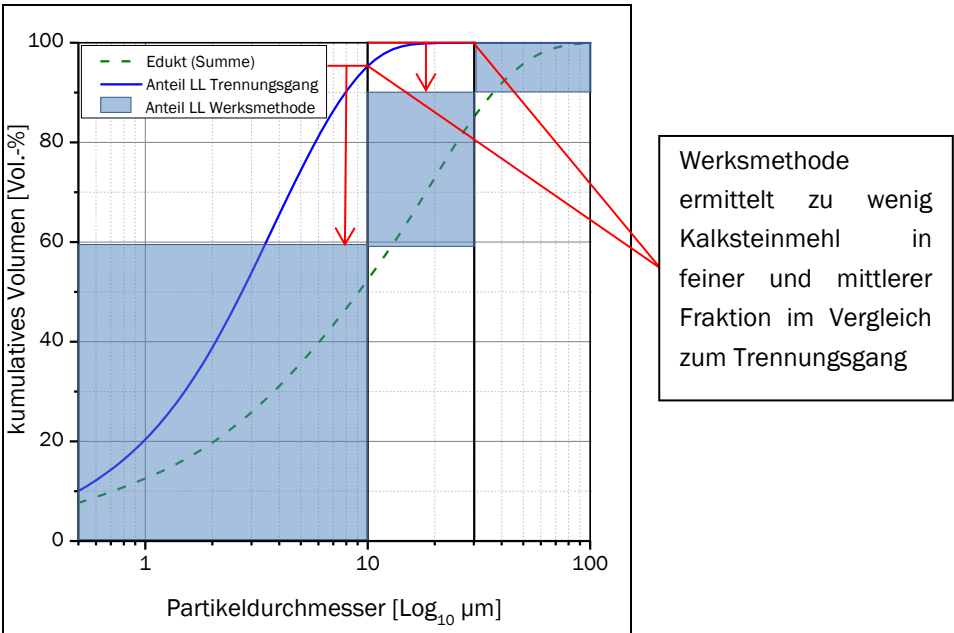
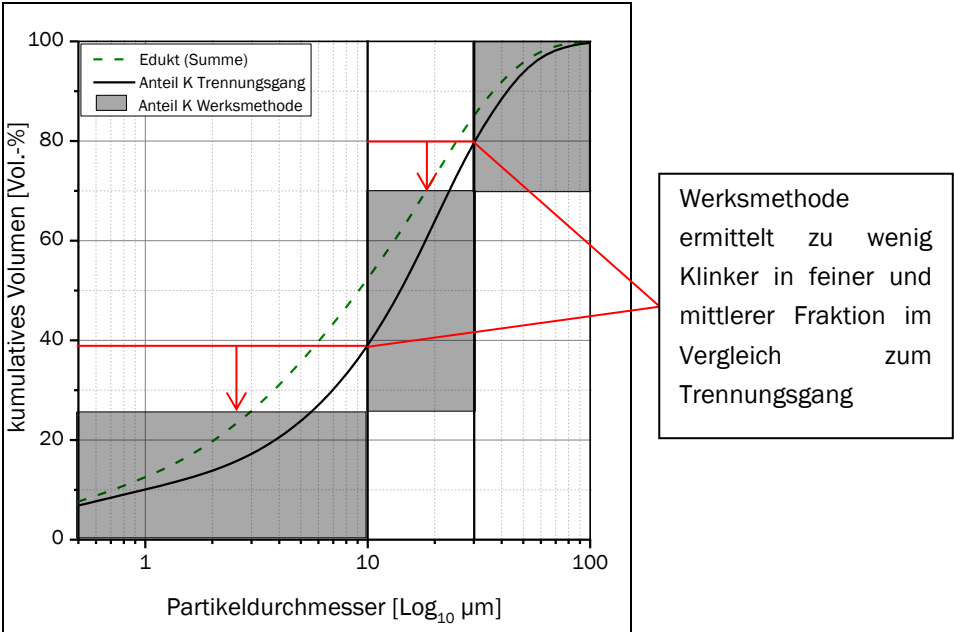


Abbildung wie Nr. 56, als Wiederholung, deshalb ohne weitere Nummerierung

In Abbildung 64 und Abbildung 65 sind die Ergebnisse der Siebfraktionen und die Ergebnisse des nasschemischen Trennungsgangs jeweils für Klinker und Kalksteinmehl in ein Diagramm zusammengelegt. Dabei entspricht die grüne Eduktkurve in beiden Bildern dem verwendeten Ausgangsmaterial Zement 17. Die weiteren kummulativen Kurven in schwarz für Klinker und blau für Kalksteinmehl entsprechen den resultierenden Kornverteilungen des Trennungsgangs. Da die Siebanalyse nur Kennwerte liefert, wurden diese als die grauen und blauen Kästchen in den Diagrammen dargestellt. Im Bereich 0 - 10 μm sind ca. 25 Gew.-% des enthaltenen Klinkers vorhanden. Im Vergleich dazu sind beim Kalksteinmehl 59 Gew.-% in einer Fraktion 0 - 10 μm zu finden gewesen.



Natürlich ist aus den Kennwerten der Werksmethode nicht so viel Information zu gewinnen, wie aus den Ergebnissen des nasschemischen Trennungsgangs, jedoch können die grundlegenden Zusammenhänge wiedergefunden werden. Dabei war festzustellen, dass sowohl bei Klinker, als auch bei Kalksteinmehl weniger Material in der feinen und mittleren Fraktion gefunden werden konnte, als beim Trennungsgang, was in Abbildung 64 und Abbildung 65 anhand der roten Pfeile dargestellt ist.

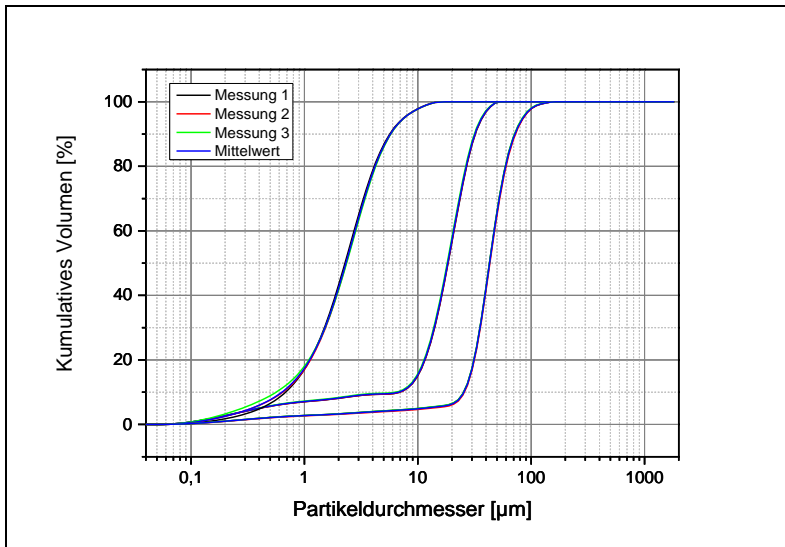
Grund für die teils starke Abweichung der Ergebnisse des Trennungsgangs und der Werksmethode können nur dadurch erklärt werden, dass bei der Werksmethode im Sieb Teile des Feinmaterials mit in die mittlere und grobe Fraktion verschleppt werden. Durch die Agglomeration der feinen Partikel werden diese folglich falsch zugeordnet, da sie sich nicht in der Trennkammer von den größeren Partikeln ablösen können.

Als Lösungsansatz für dieses Problem können folgende Möglichkeiten aufgezeigt werden.

Zum Einen könnte vor die Trennkammer eine leistungsstarke Desagglomerationseinheit installiert werden, sodass alle Agglomerate vor der Trennung voneinander gelöst werden. Dies könnte mittels Bürstendispersierger oder durch Ultraschalleintrag geschehen. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass die Partikel durch die Desagglomerationseinheit nicht nachträglich gefeint werden, d. h. also keine Zerkleinerung stattfindet.

Zum Anderen könnte durch Zugabe von Mahlhilfen wie Triethanolamin oder Ethylenglykol eine Desagglomeration erreicht werden. Diese Mahlhilfen müssten vor dem Trennen homogen zugemischt werden, was durch den zusätzlichen Arbeitsschritt die Trennzeit jedoch verlängern würde.

Dass es sich bei den angesprochenen Verschiebungen um Agglomerate handelt wird noch einmal zur Veranschaulichung in Abbildung 63 dargestellt.



Wiederholung der Abbildung 63

Es kann nicht erwartet werden, dass selbst bei einer optimalen Desagglomeration die Ergebnisse des Trennungsgangs und der Werksmethode hundertprozentig übereinstimmen, da auch der Trennungsgang kleine Fehler im Bereich von wenigen Gew.-% je Hauptbestandteil aufweist. Wie bereits angesprochen können zudem Unreinheiten der Hauptbestandteile zu kleineren Verzerrungen der Ergebnisse führen.

Durch die angesprochene Verbesserung durch eine Desagglomerationseinrichtung vor der Zudosierung könnte dieser Fehler eliminiert werden und so die Ergebnisse im Vergleich eine deutlich erhöhte Übereinstimmung erzielen.

Dessen ungeachtet ist die Wiederholstreuung der Fraktionssichtung ausgesprochen gering. Die Zuverlässigkeit als Werksmethode kann als erfüllt gelten.

5. Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zur Analyse von Multikomposit- und Kompositzementen stellen völlig neuartige Untersuchungs- und Bewertungsmethoden dar. Die innere Kornverteilung ist z. B. ausschlaggebend für die (Früh-)Festigkeitsentwicklung von Zementen, ein Optimierungspotential, das bislang industriell nicht ausgeschöpft wird.

Der nasschemische Trennungsgang als Labormethode kann hierbei nahezu alle in Deutschland produzierten Zemente analysieren. Durch die einzelnen Lösungsschritte für die verschiedenen Hauptbestandteile können diese in nachträglicher granulometrischer Bestimmung, gewichtet mit ihrem Anteil sehr genau wiedergegeben werden.

Dabei wird neben den Lösungsmitteln selbst auch die praktische Umsetzung optimiert, wie Filtermedien oder Feinstpartikelstabilisierung über Tenside. Die Versuchsvorschriften sollten daher durch jedes chemische Labor durchzuführen sein.

Dabei konnte ein systematischer geräteunabhängiger Fehler der Lasergranulometrie entdeckt und entschlüsselt werden, bei dem grobe Partikel unterrepräsentiert abgebildet werden, bzw. bei Anwesenheit von feineren Partikeln nahezu gänzlich „verschwinden“. Werden die feineren Partikel per nasschemischem Trennungsgang aufgelöst, konnten die groben Partikel wieder „gesehen“ werden. Sie waren nun unverändert genauso grob wie vor der Mischung mit feinerem Material.

Bei der Werksmethode, die mit Hilfe des Sichtertyps Matsubo EJ-L3 realisiert wurde, wird ein zu analysierender Zement zunächst in einem Schritt in drei Fraktionen gesichtet, um anschließend mittels Röntgenbeugungsanalyse mit Rietveld Verfeinerung auf die jeweiligen Bestandteile hin untersucht zu werden.

Dabei ergeben sich Kennwerte für die drei Fraktionen, mit deren Hilfe eine grobe Aussage zur Vermahlung bzw. Produktionskontrolle getroffen werden kann. Diese Methode ist besonders schnell ausführbar. Die Sichtung dauert nur 15 min, die Röntgenbeugung einer Fraktion kann in 15 - 30 min ausgeführt werden. Für die Rietveld Verfeinerung benötigt ein moderner Computer zirka 2 - 5 min.

Zusammenfassung

Alternativ kann die ebenfalls automatisierbare RFA oder eine Glühverlustbestimmung der Fraktionen zum Einsatz kommen, wenn z. B. die innere Kornverteilung des Kalksteinanteils das gewünschte Qualitätsmerkmal darstellt.

6. Ausblick

Offen bleibt, weitere noch fehlenden Hauptbestandteilen nach [DIN EN 197-1], die bislang noch nicht in den Trennungsgang integriert werden konnten (W und T) in neue Trennungsgänge einzufügen oder bestehende Trennungsgänge um diese Hauptbestandteile zu erweitern.

Auch die Fragestellung, wie die Korngrößenverteilungen mittels Lasergranulometer weiter verbessert ausgewertet werden können bleibt. Die in Kap. 4.4.4 beschriebenen Verzerrungen der Korngrößenverteilung bei Anwesenheit mehrerer Hauptbestandteile unterschiedlicher Feinheiten scheinen dabei eher ein Problem der Auswertesoftware zu sein, als ein grundsätzliches Problem der Messmethode an sich. Eine Behebung oder zumindest deutliche Verbesserung der Problemstellung scheint machbar zu sein.

Auf Grundlage der in dieser Arbeit entwickelten nasschemischen Trennungsgänge, sollte die optimale Zementrezeptur (inkl. innerem Kornverteilungsoptimum) erarbeitet werden. Dank optimierter innerer Kornverteilung kann das Potential des Klinkers und der übrigen Hauptbestandteile optimal genutzt werden. Die Ergebnisse könnten anschließend in die DIN EN 197-1 eingepflegt werden, um nachhaltigere CO₂-reduzierte und ressourcenschonendere Zemente in Europa zu produzieren.

Besonders im Hinblick auf Bauschadensfälle ist die Kenntnis über die innere Kornverteilung bei (Multi-)Kompositzementen essenziell. Hier kann das Analyseverfahren des nasschemischen Trennungsganges die Güte der Kornverteilung der Hauptbestandteile klar identifizieren und helfen, bei gerichtlichen Fragestellungen die Qualität des eingesetzten Zementes zu beurteilen.

7. Abkürzungsverzeichnis

z. B.	zum Beispiel
u. a.	unter anderem
min	Minuten
K	Klinker
S	Hüttensand
D	Silicastaub
V	Steinkohlenflugasche
W	Braunkohlenflugasche
Q	natürliches Puzzolan, getempert
Q(CC)	calcined clay (Kalzinierter Ton)
P	natürliches Puzzolan
L / LL	Kalksteinmehl
MPa	Megapascal
mbar	Millibar
kV	Kilovolt
mL	Milliliter
g	Gramm
M	Molar
Gew.-%	Gewichtsprozent
µm	Mikrometer
kg/h	Kilogramm pro Stunde

8. Veröffentlichungen zu dieser Arbeit

- Erste Veröffentlichung von Ergebnissen in der Masterarbeit **2014**, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
- Posterbeitrag bei der Internationalen Fachtagung Ibausil **2015**, mit Tagungsbeitrag, S. 1870 - 1877
- Veröffentlichung in der Fachzeitschrift Cement International, Ausgabe **6/2016** , S. 76 - 82
- Fachvortrag beim 2. Niedersächsisches Symposium mit Tagungsbandbeitrag, **2017** , S. 337 - 346
- Veröffentlichung in der Institutszeitschrift Segerkegel, **2016** und **2017**
- A. Wolter*, J. Unseld, R. Bensemann, S. Schöbel, M. Neuroth, *New procedure for ash specimen preparation with low inner tension*, **2017**, ECA2017 ,Brno, Vortrag
- Fachvortrag beim 8. Symposium Produktgestaltung in der Partikeltechnologie, **2017**, mit Tagungsbandbeitrag
- Vortrag als Co Autor bei THE FUTURE OF CEMENT, 200 years after Louis Vicat, **2017**, Paris, Symposium, mit Tagungsbandbeitrag
- Veröffentlichung in Chemie Ingenieur Technik, April **2018**, Volume 90, Issue 4, Pages 405-571
- Vortrag bei der Internationalen Fachtagung Ibausil **2018**, mit Tagungsbeitrag, S. 640-648
- Abschlußbericht zum AiF Forschungsvorhaben 18888 N, **2019**, VDZ und Institut für Nichtmetallische Werkstoffe

9. Literatur

- [DIN EN 196-4] Deutsches Institut für Normung e.v., DIN-Fachbericht CEN/TR 196-4, Prüfverfahren für Zement - Teil 4: Quantitative Bestimmung der Bestandteile; Deutsche Fassung CEN/TR 196-4:2007, **2007**, Beuth Verlag GmbH
- [DIN EN 197-1] Deutsches Institut für Normung e. V., EN 197-1: Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement, **2011**, Beuth Verlag GmbH
- [DIN EN 197-1:2014] Deutsches Institut für Normung e. V., EN 197-1: Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement, **2014**, Beuth Verlag GmbH
- [DIN 66126] Deutsches Institut für Normung e. V., Bestimmung der spezifischen Oberfläche disperser Feststoffe mittels Gasdurchströmung – Blaineverfahren, 1989, Beuth Verlag GmbH
- [DIN 66145] Deutsches Institut für Normung e. V., DIN 66145: Darstellung von Korn-(Teilchen-) größenverteilungen, RRSB-Netz, 1976, Beuth Verlag GmbH
- [EN 1744-1] Deutsches Institut für Normung e.v., Prüfverfahren für chemische Eigenschaften von Gesteinskörnung-Teil 1: Chemische Analyse, **2009**, Beuth Verlag GmbH
- [AiF 17853 BG] AiF Forschungsvorhaben 17853 BG, *Granulometrie der Zementhauptbestandteile – Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit von Betonen mit kalksteinhaltigen Zementen*, **2016**
- [AiF 17397 N] AiF Forschungsvorhaben 17397 N *Anwendung der quantitativen Röntgenbeugungsanalyse in der Qualitätskontrolle von Zementen*, **2014**

- [BDI16] Institut der deutschen Wirtschaft Köln, *Konsistente europäische Industrie-, Klima-, und Energiepolitik*, **2016**, S.30
- [Bec18] <https://www.beckman.de/cell-counters-and-analyzers/multisizer>
- Archivierte URL <http://www.webcitation.org/73Ni1vXyP> (23.10.2018, 13:00 Uhr)
- [Bel03] F. Bellmann; B. Möser; J. Stark, *Die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche und ihre Auswirkungen auf den Sulfatwiderstand von Beton*, **2003**, Zement, Kalk, Gips International; 56, 10; 70-77
- [Ben99] D. Bentz, *Effects of cement particle size distribution on performace properties of Portland cement-based materials*, **1999**, cement and concrete research, 29, 1663-1671
- [Ben14] R. Benedix; *Bauchemie für das Bachelor-Studium: Modern – Kompetent – Kompakt*, 3. Aufl., **2014**, ISBN 978-3-658-18495-7
- [Ben15] R. Benedix, *Chemie nichtmetallisch-anorganischer Baustoffe*, **2015**, ISBN 978-3-658-04143-4, Springer Vieweg
- [Dur17] Silicastaub, Sicherheitsdatenblatt, Firma Durapact, Produkt Durapact 501, 2017
- [EEFA13] Energy Enviroment Forecast Analysis GmbH & Co KG, *Wettbewerbsfähige Stromkosten – Voraussetzung für die Zementherstellung am Standort Deutschland*, **2013**, Münster
- [Ehr05] Ehrenberg, A, *Hohe Frühfestigkeit bei Zementen mit Hüttensand – (K)ein Widerspruch?*, **2005**, S 22-51
- [Ell85] H.-G. Ellerbrock, S.Sprung, K. Kuhlmann, *Einfluss von Zumahlstoffen auf die Eigenschaften von Zement*, **1985**, ZKG International
- [Fre18] http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/rietveld_2014.pdf

Archivierte URL <http://www.webcitation.org/73NjfiS5U> (23.10.2018, 13:28 Uhr)

[Gün17] J. Günther et al., *Den Weg zu einem treibhausneutralen Deutschland ressourcenschonend gestalten*, **2017**, Umweltbundesamt, ISSN 1862-4359

[Ilm18] https://www.tu-ilmenau.de/fileadmin/media/wt/Lehre/Praktikum/Werkstoffwissenschaft_WSW/1._Fachsemester/_Dichte__Dichtebestimmung_v2013.pdf (22.10.2018; 13:04 Uhr)

Archivierte URL <http://www.webcitation.org/73MC4bmU1> (22.10.2018; 13:04 Uhr)

[Hah92] W. Hahnheisser, *Untersuchungen an einem Umlenkwindrichter unter besonderer Berücksichtigung des Coanda-Effektes*, **1992**, Dissertation

[Hil56] K. J. Hill, E. R. S. Winter, *Thermal dissociation pressure of calcium carbonate*, **1956**, Journal of physical chemistry, 60, 1361 - 1362

[Hol08] Holcim, Betonpraxis, *Der Weg zum dauerhaften Beton*, **2008**, Holcim AG, S.6

[Joh10] J. Johnston, *The thermal dissociation of calcium carbonate*, **1910**, Journal of the american chemical society, 938 - 946

[Mat17] Matsubo, Informationsmaterial nach Anfrage, oder auf http://www.matsubo.co.jp/english/product/division/cat04/cat04_03/file064.html

[Mal87] K. Maly, *Untersuchung der Partikel-Strömungsmittel-Wechselwirkung im Strahlumlenkwindrichter*, Dissertation, **1987**

[Les77] K. Leschonsky, *Das Klassieren disperser Feststoffe in gasförmigen Medien* Chem . -Ing . -Techn . 49, **1977**, 9, S.708-719

- [Krö36] C. Kröger, K. W. Illner, *Die Gleichgewichte im System CaO-SiO₂-CO₂*, **1936**, Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie, Band 229, 197 - 224
- [Kru08] P. Kruspan, A. Goessnitzer, *Die zementtechnologische Stellung von gebranntem Ölschiefer (BOS)*, **2008**, Zement + Beton Handels- und Werbeges. m.b.H., Tagungsbände
- [Kug17] Angebot für Kugelmühle
- URL <https://german.alibaba.com/product-detail/iso-9001-approved-cement-ball-mill-price-1918142736.html>
- Archivierte URL <http://www.webcitation.org/6rqWh7LQz> 10.07.2017 9:00 Uhr
- [Loc00] F. W. Locher, *Zement, Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, **2000**, 1. Aufl. Verlag Bau+Technik
- [Mat06] T. Matschei, F. P. Glasser, *Zum Einfluss von Kalkstein auf die Zementhydratation*, **2006**, Vol 59, S. 78-86 , ZKG International
- [Mül07] C. Müller, K. Severins, *Dauerhaftigkeit von Betonen mit flugaschehaltigen Zementen*, **2007**, Beton 3/2007, S.119-126
- [Jan12] E. Schweda, E. Jander, E. Blasius. *Jander/Blasius Anorganische Chemie*. 16., völlig neu bearb. Aufl. Stuttgart: Hirzel, **2012**
- [Mas09] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, **2009**, 6. Auflage, Vieweg+Teubner
- [Mül09] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, **2009**, 6. Auflage Vieweg+Teubner
- [Pöl17] Prof. Pöllmann, Wittenberg, August 2017, Telefongespräch, Ergebnis: Feiner Standard kann den Texturierungseffekt des LL bei Rietveld vermindern
- [Sca06] N.V.Y Scarlett, I.C. Madsen, *Quantification of phases with partial or no known crystal structure*, **2006**, Powder Diffraction, 21(4), 278-284

- [Sch12] T. Scholten, *Granulometrische Untersuchungen kalksteinhaltiger Kompositzementsysteme*, **2012**, Bachelorarbeit
- [Sch13] A. Schneider, A. Marcini, *Morphologie G3-ID- a new instrument for problems in cement research*, **2013**, Cement International, Vol. 11, S. 68-77
- [Sil17] Angebot für Klinkersilo
- URL <https://german.alibaba.com/product-detail/zhengzhou-sincola-cement-silo-compressor-for-sale-60381644414.html>
- Archivierte URL <http://www.webcitation.org/6rqXTKwUU> 10.07.2017 9:00 Uhr
- [Spr91] S. Sprung; S. Eberhard; *Beurteilung der Eignung von Kalkstein zur Herstellung von Portlandkalksteinzement (PKZ)*, **1991**, ZKG International, 44, 1, 1-11
- [Sym18] <https://www.sympatec.com/de/partikelmesstechnik/sensoren/dynamische-bildanalyse/qicpic/>
- Archivierte URL <http://www.webcitation.org/73NjMwPpZ> (23.10.2018, 13:20 Uhr)
- [TA Luft16] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, *Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft*, Entwurfsfassung 09.09.**2016**
- [Tam31] S. Tamarus, *Neubestimmung thermischer Dissoziationsgewichte von anorganischen Verbindungen I.*, **1931**, Zeitschrift für physikalische Chemie, 157, 447 - 467
- [Tsi00] S. Tsiivilis et al., *Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar*, **2000**, cement and concrete research, 30, 1679-1683
- [Tre01] J. Trenkwalder, H.-M. Ludwig, *Herstellung hüttensandhaltiger Zemente durch getrenntes Mahlen und Mischen im Zementwerk Karlstadt*, **2001**, ZKG 54, H. 9, S. 480-491

- [Uns15] J. Unseld, A. Wolter, *Untersuchungen zur „inneren“ Kornverteilung von Multikompositzementen*, **2015**, IBAUSIL, Tagungsbericht PDF S. 1870 – 1877
- [Uns14] J. Unseld, *Untersuchung der „inneren“ Kornverteilung von binären und ternären Multikompositzementen*, **2014**, Masterarbeit, TU-Clausthal
- [Uns16] J. Unseld, A. Wolter, „*Untersuchung der „inneren“ Kornverteilung*“, **2016**, Cement International, 4/2016, S. 76–82
- [VDZ08] VDZ, *Zement Taschenbuch*, **2008**, 51. Aufl., Verlag Bau+Technik GmbH
- [VDZ18] <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/217222/umfrage/co2-emissionen-der-zementindustrie-in-deutschland/>
- Archivierte URL <http://www.webcitation.org/73NjvNV0c> (28.10.2018; 13:30 Uhr)
- [VDZ13] Hoenig, Koring, Fleiger, Müller *Energy efficiency in cement production, Part 1 and 2*, **2013**, VDZ, Cement International
- [VDZ13B] *Tätigkeitsbericht 2009-2012*, **2013**, VDZ, Verlag Bau+Technik GmbH, Düsseldorf
- [WEE11] K. Weerdt et. Al., *Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash*, **2011**, cement and concrete research, 41, 279-291
- [Weh17] Timon Wehnert, Ben Best, Tatiana Andreeve, *Kohleausstieg – Analyse von aktuellen Diskussionsvorschlägen und Studien*, **2017**, Wuppertal Institut
- [Wol09] A. Wolter, *Multikomposit-Zemente*, **2009**, 17. Internationale Baustofftagung Weimar.. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar

- [Wol12] Wolter, A., Palm, S., *Aktuelle Entwicklungen von Multikompositzementen und ihren Hauptbestandteilen*, Ibausil **2012**
- [Wol18] A. Wolter , *Aspekte der Konstitution, Analytik und Performance von Portland-Kompositzementen*, **2018**, Ibausil, Vortrag mit Tagungsbandbeitrag, S. 352 - 560
- [Zhu12] J. Zhu, Q. Zhong, G. Chen, D. Li, *Effect of particlesize of blast furnace slag on properties of portland cement*, **2012**, Procedia Engineering 27 (2012) 231 – 236
- [ZuD16] Zahlen und Daten, **2016**, Verlag Bau+Technik GmbH
- [ZuD17] Zahlen und Daten, **2017**, Verlag Bau+Technik GmbH

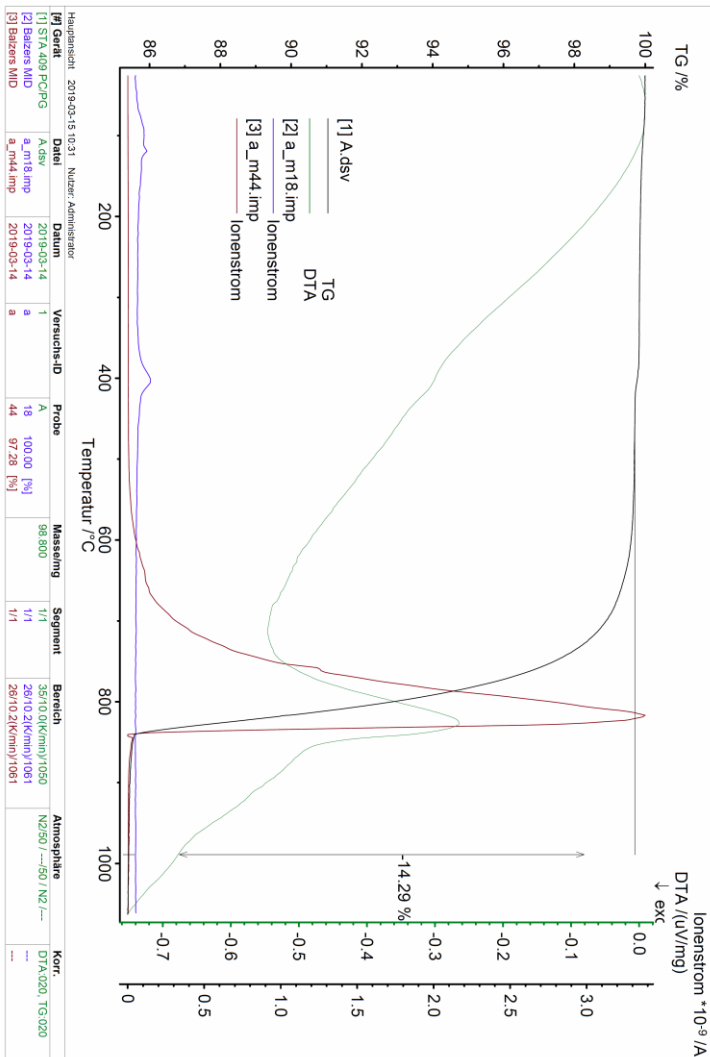
Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: -28-d-Druckfestigkeit (Zusammensetzung von 6-14-20-21 ist nahezu gleich) nach [Wol12]	1
Abbildung 2: Zusammensetzung der Hauptbestandteile von Zement neben LL [Loc00],[Kru08], [Ben15]	7
Abbildung 3: Zusammensetzung des deutschen Zementmarktes für das Jahr 2000 [Wol12]	9
Abbildung 4: Zusammensetzung des deutschen Zementmarktes für das Jahr 2012 [Wol12]	9
Abbildung 5: Zusammensetzung des deutschen Zementmarktes nach Zementklassen für das Jahr 2017, ermittelt aus [ZuD17]	10
Abbildung 6: Ein CEM IV mit unterschiedlicher innerer Kornverteilung [Wol18]	11
Abbildung 7: Mahlbarkeit der Zementhauptbestandteile nach [Loc00]	15
Abbildung 8: Normfestigkeit und CO ₂ -Einsparpotential im Dreistoffsystem gegenüber CEM I in % [VDZ13B]	17
Abbildung 9: Schematischer Aufbau des Heliumpyknometers	27
Abbildung 10: Ellbow Jet Siebter der Firma Matsubo [Mat17]	29
Abbildung 11: Offene Trennkammer des Siebters	30
Abbildung 12: Beispielhafte Trennleistung des Siebters nach Maly [Mal87]	30
Abbildung 13: Schematischer Aufbau der Trennkammer nach [Mal87]	31
Abbildung 14: Beispielhafte Trennung eines Aluminiumoxidpulvers [Mat17]	31
Abbildung 15: Beispielhafte Trennung eines Siliziumoxidpulvers [Mat17]	32
Abbildung 16: Vakuumofen im Institut für Nichtmetallische Werkstoffe	33
Abbildung 17: Bisheriger Trennungsgang von K, S und LL nach [Uns14]	35
Abbildung 18: Entsäuerung bei steigender Temperatur, Änderung der Hauptpeaks von Calcit zu CaO (bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar)	39
Abbildung 19: Isotherm steigender CaO-Gehalt bei verschiedenen Temperaturen zeitlich dargestellt	40
Abbildung 20: Beschleunigung der Entsäuerungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur	42

Abbildung 21: Vergleich der Ausgangsverteilung des Zweistoffgemisches mit der Residualverteilung des Klinkers	44
Abbildung 22: Wie Abbildung 21, nur mit normierter Kornverteilung des Klinkers.	45
Abbildung 23: Wie Abbildung 22, aber mit rückwärtig ermittelter KGV des Kalksteinmehls	46
Abbildung 24: Wie Abbildung 23, mit normierter KGV des Kalksteinmehls	47
Abbildung 25: Wie Abbildung 24, im Vergleich der eingesetzten Komponenten mit 3 % Abweichung (Fehlerveranschaulichung)	48
Abbildung 26: Verändert nach [Uns16].....	49
Abbildung 27: Silicastaub, in schwarz die Referenz, in rot das Produkt des Trennungsganges.....	74
Abbildung 28: Trennungsgang des Zweistoffgemisches aus Klinker und Silicastaub.....	75
Abbildung 29: Produkt PU03 des Trennschrittes RefV und Ref S.....	78
Abbildung 30: Löseschritt Klinker und Flugasche, mit Vergleich der Referenzflugasche und des Referenzklinkers	79
Abbildung 31: Trennung des Dreistoffgemisches K, S und V und der Kornverteilung des Produktes	80
Abbildung 32: Vergleich der ermittelten Kornverteilungen mit den Referenzen [Uns15]	81
Abbildung 33: Vierstofftrennungsgang mit Flugasche [Uns15]	82
Abbildung 34: Produkt des Trennungsganges K, S, P und LL mit den entsprechenden Referenzen	85
Abbildung 35: Trassmehl Referenzmessung XRD	86
Abbildung 36: XRD Messung des Produktes aus dem Trennungsgang, Peaks unter 10° gehören wahrscheinlich zu SDS.....	87
Abbildung 37: Vierstofftrennungsgang mit Trassmehl als natürlichem Puzzolan	88
Abbildung 38: Bestimmung des optimalen SDS Einsatzes	91
Abbildung 39: Optimale Einstellung bei 1 g SDS Zugabe	91
Abbildung 40: Ergebnis des Trennungsgangs K-Q-LL mit dem verbleibenden Q im Vergleich zu allen Referenzen	93
Abbildung 41: Edukt, Zwischenprodukt und Produktkurve im Vergleich, max. Korngröße wächst mit jedem Trennschritt.....	94

Abbildung 42: Vierstoffgemisch mit gebranntem Ton, alle Hauptbestandteile werden korrekt wiedergegeben.....	95
Abbildung 43: Trennungsgang für das Dreistoffgemisch Q, K, LL	96
Abbildung 44: Trennungsgang für das Vierstoffgemisch K, S, LL, Q (CC)	97
Abbildung 45: Kornverteilungen der untersuchten Zemente 1 und 2, die nahezu identisch sind, nach [Uns16]	101
Abbildung 46: innere Kornverteilung des Zementes 1	102
Abbildung 47: Innere Kornverteilung des Zementes 2	103
Abbildung 48: Innere Kornverteilung des Zementes 136	104
Abbildung 49: Innere Kornverteilung des Zementes 137	105
Abbildung 50: Innere Kornverteilung des Zementes 138	105
Abbildung 51: Innere Kornverteilung des Zementes 139	106
Abbildung 52: Innere Kornverteilung des Zementes 140	106
Abbildung 53: Vergleich der Ausgangsverteilung der Zemente	107
Abbildung 54: Vergleich der Klinkeranteile der Zemente 136-140	108
Abbildung 55: Vergleich der Kalksteinmehlanteile der Zemente 136-140.....	109
Abbildung 56: Innere Kornverteilung des industriellen Zementes CEM II/A-LL 32,5 R	110
Abbildung 57: Darstellung des verfälschten Größtkorns, bei Anwesenheit von feineren Bestandteilen	112
Abbildung 58: Resultierende negative Werte zur die Subtraktion der Residualkurven, entstanden durch Auswertefehler im Grobbereich	114
Abbildung 59: Trennkurven des Siebers EJ-L3, gemessen an einem Helos 1. Generation.....	117
Abbildung 60: Sieber Matsubo EJ-L3 mit offener Trennkammer, drei nach unten gerichteten Kanäle für die Grob-, Mittel- und Feinfraktion die (v. l. nach r.).	118
Abbildung 61: Matsubo EJ-L3 mit geschlossener Trennkammer, Frontalaufnahme	119
Abbildung 62: Zement 1, differentielle Darstellung	127
Abbildung 63: Zement 1, kumulative Darstellung	128
Abbildung 64: Vergleich der Methoden, Klinker dargestellt	136
Abbildung 65: Vergleich der Methoden, Kalksteinmehl dargestellt	136

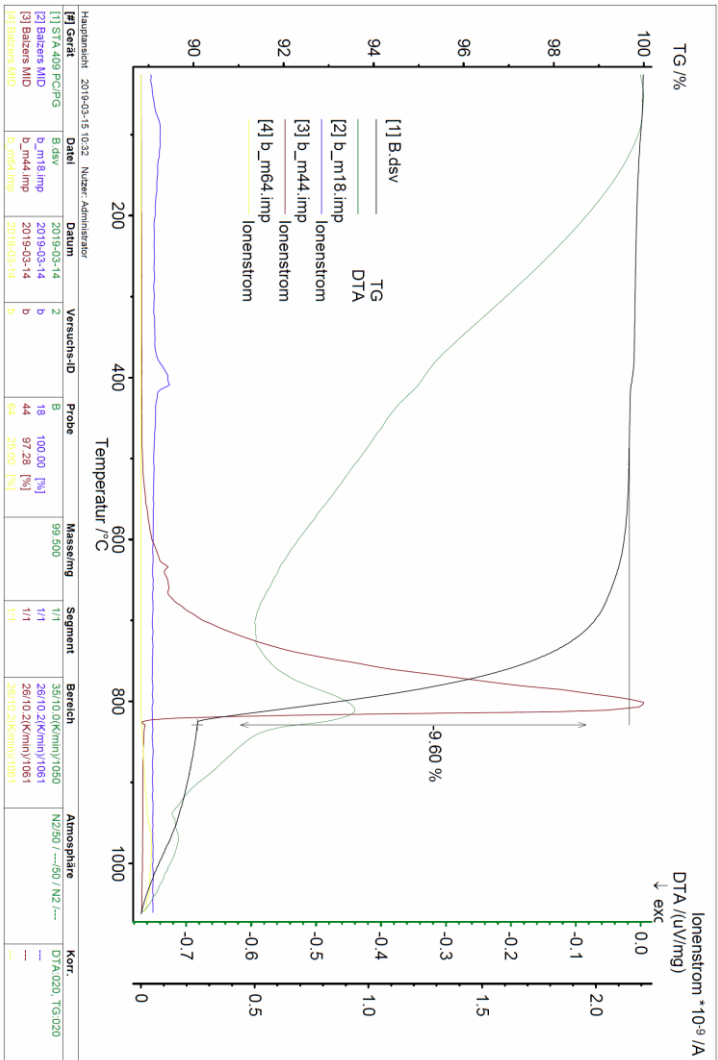
Anhang



Gemisch 70 Gew.-% Klinker, 30 Gew.-%. Kalksteinmehl.

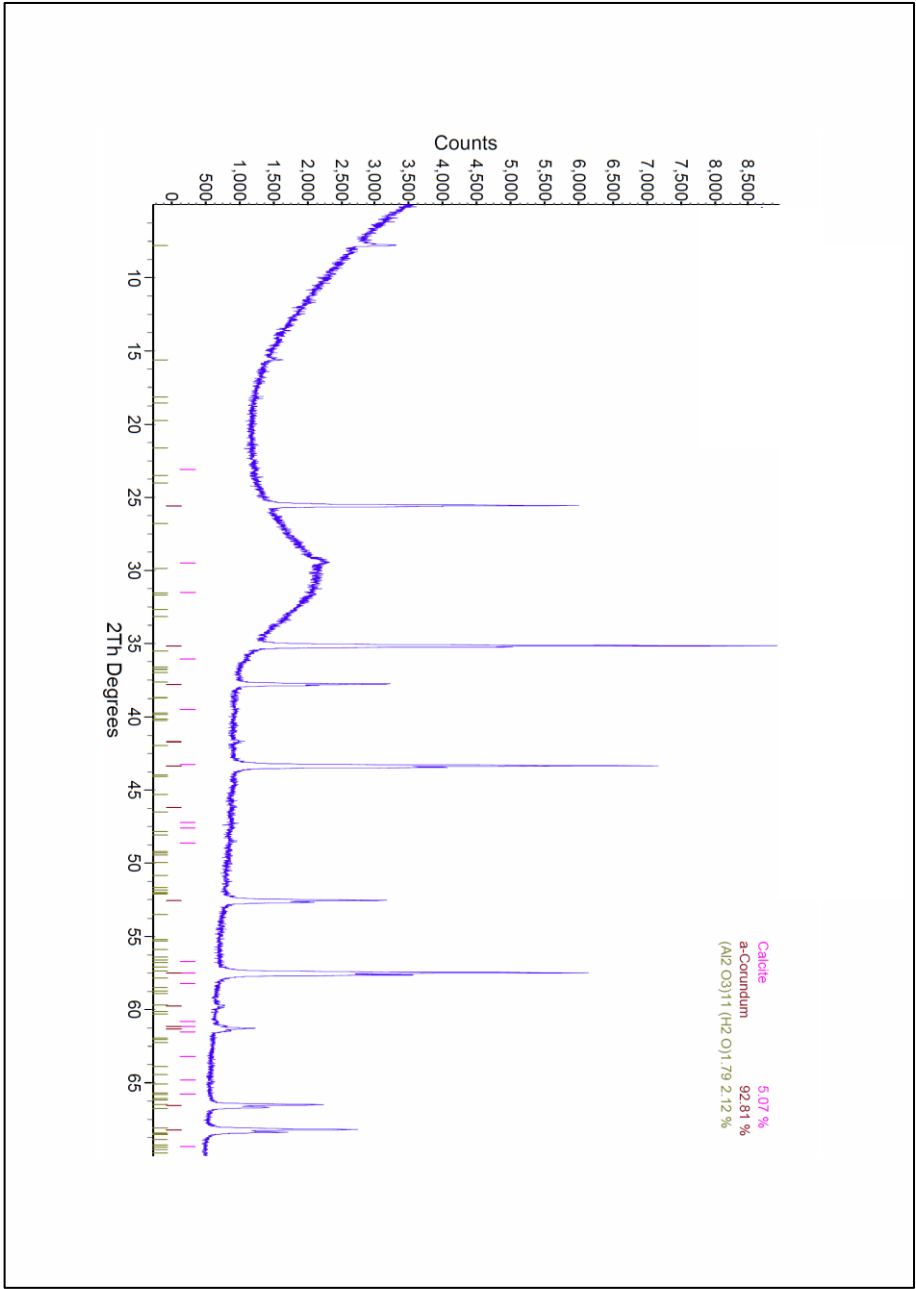
Nach Berechnung TG enthält Gemisch 32,47 Gew.-% Kalksteinmehl.

TG 2

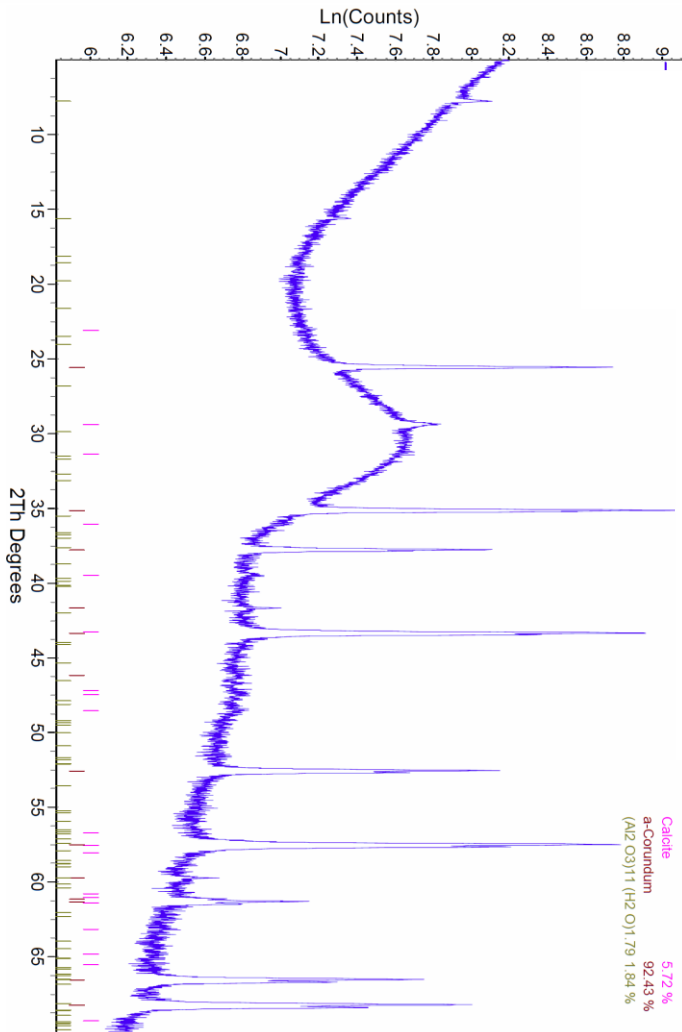


Gemisch 50 Gew.-% Klinker, 30 Gew.-% Hützensand und 20 Gew.-% Kalksteinmehl. Nach Berechnung TG enthält Gemisch 21,81 Gew.-% Kalksteinmehl.

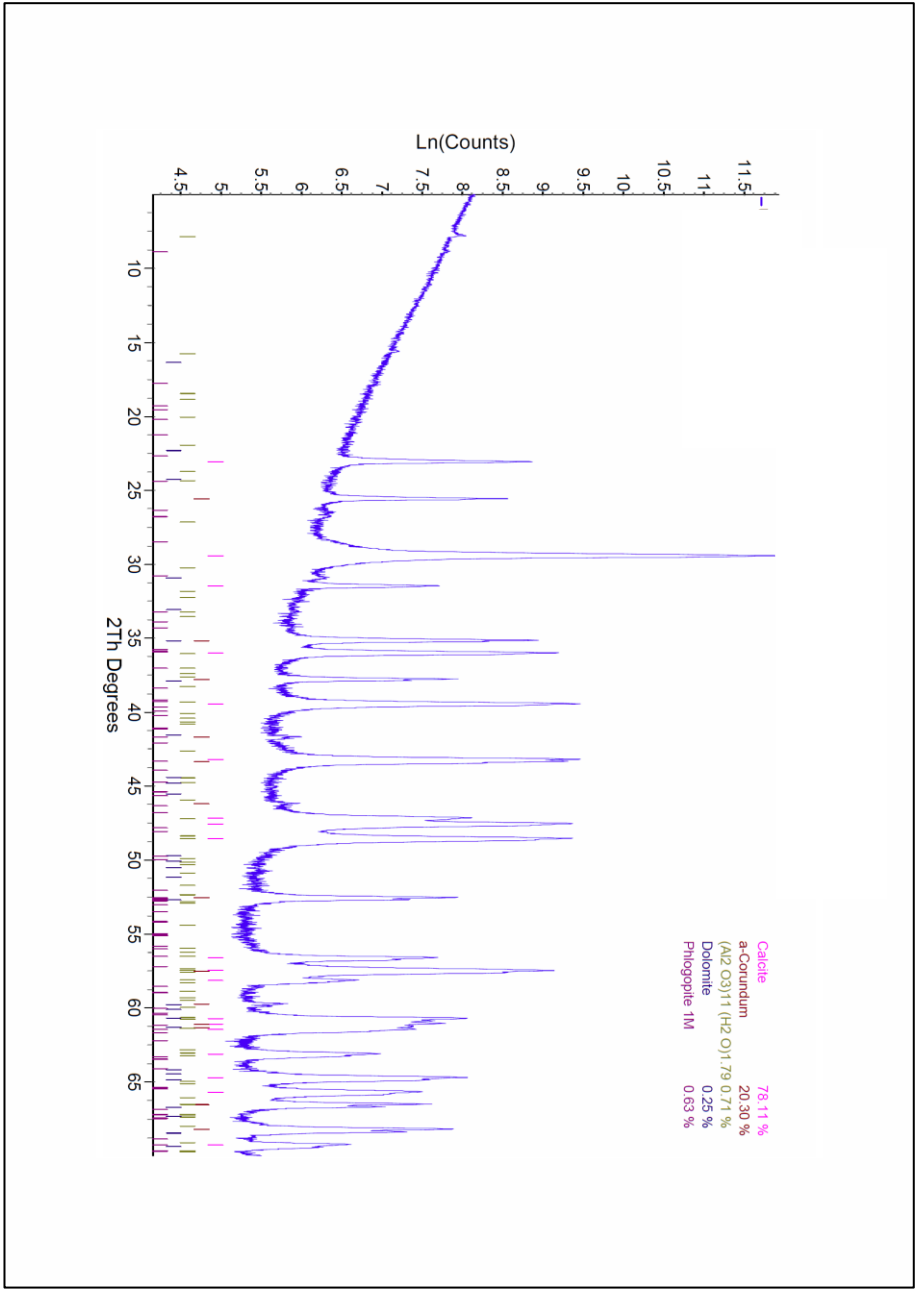
Röntgendiffraktogramm S1



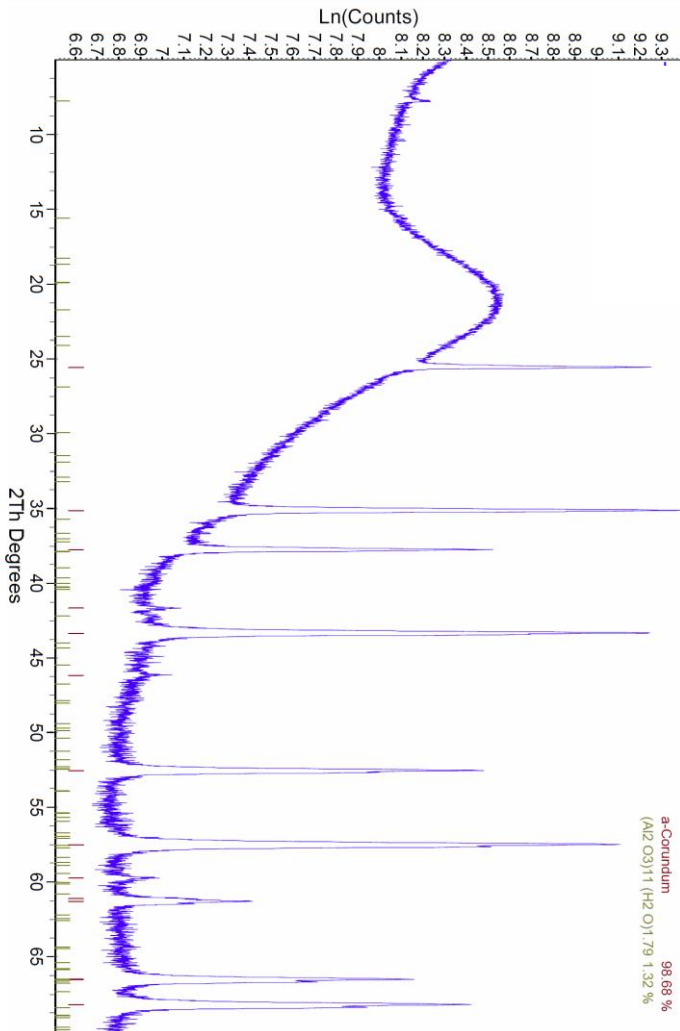
Röntgendiffraktogramm S2



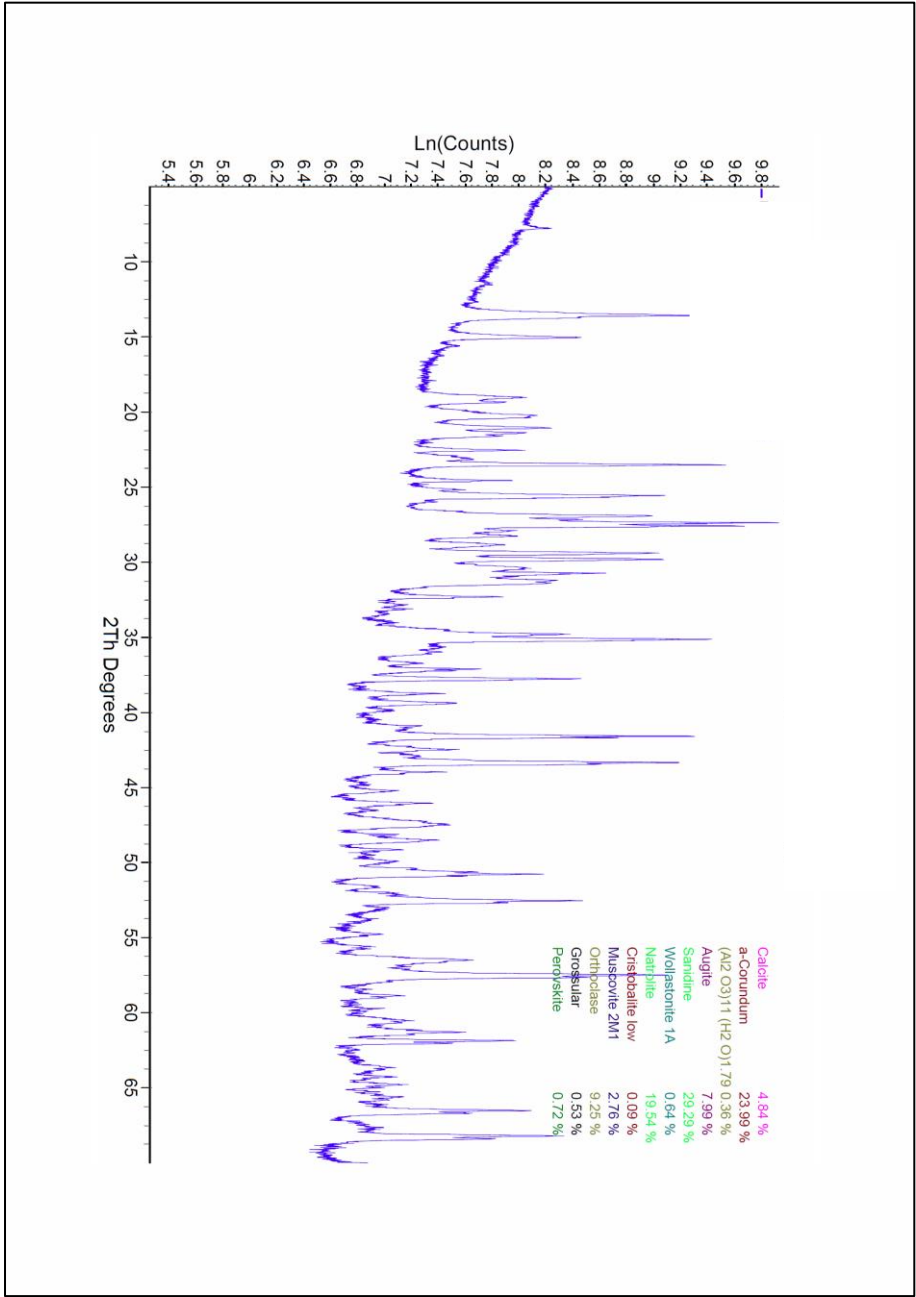
Röntgendiffraktogramm LL1



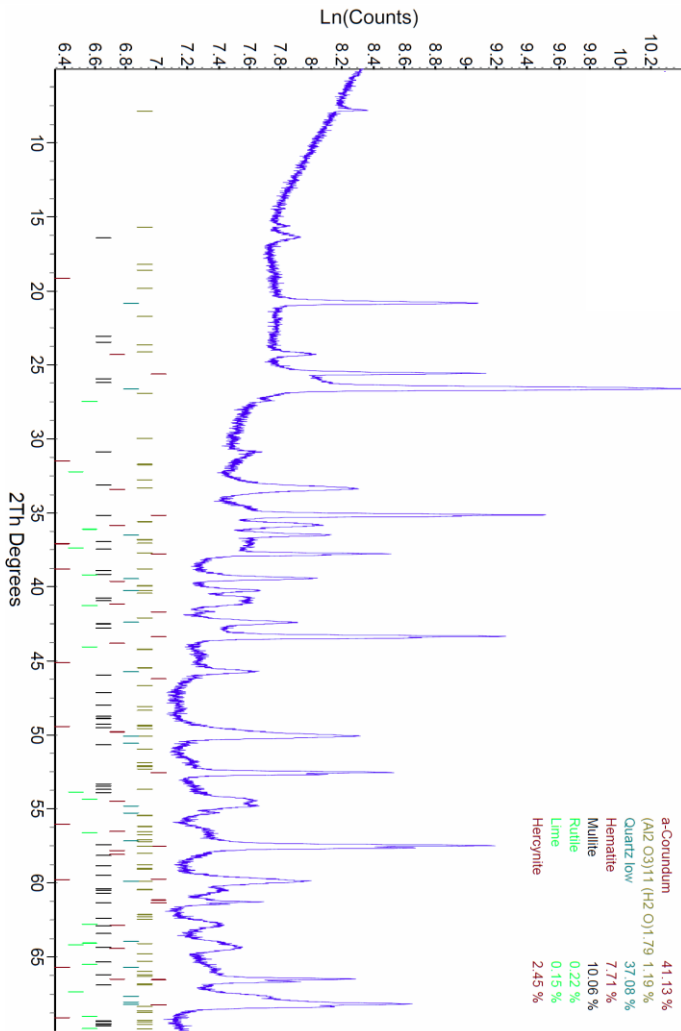
Röntgendiffraktogramm D1



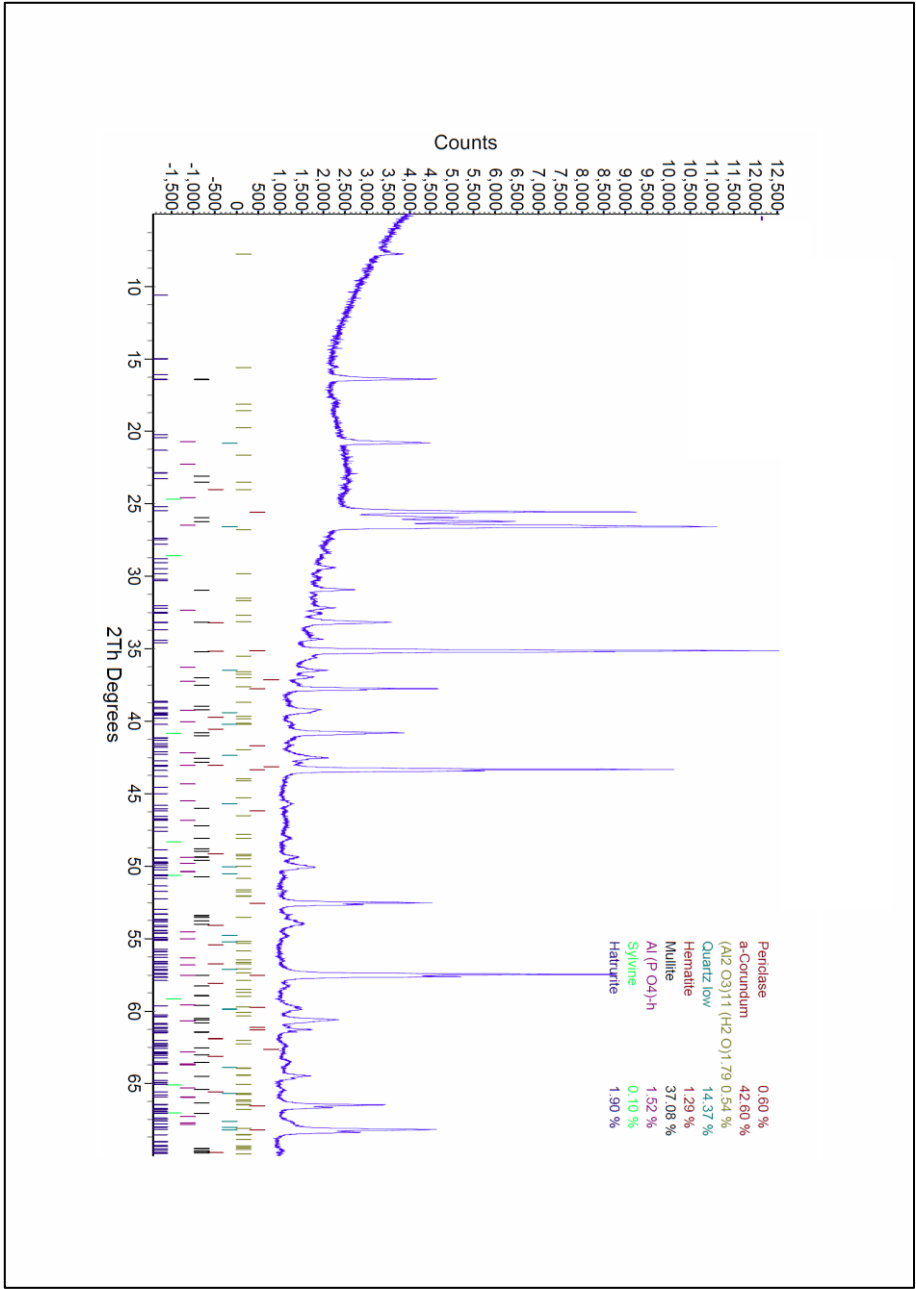
Röntgendiffraktogramm Q1



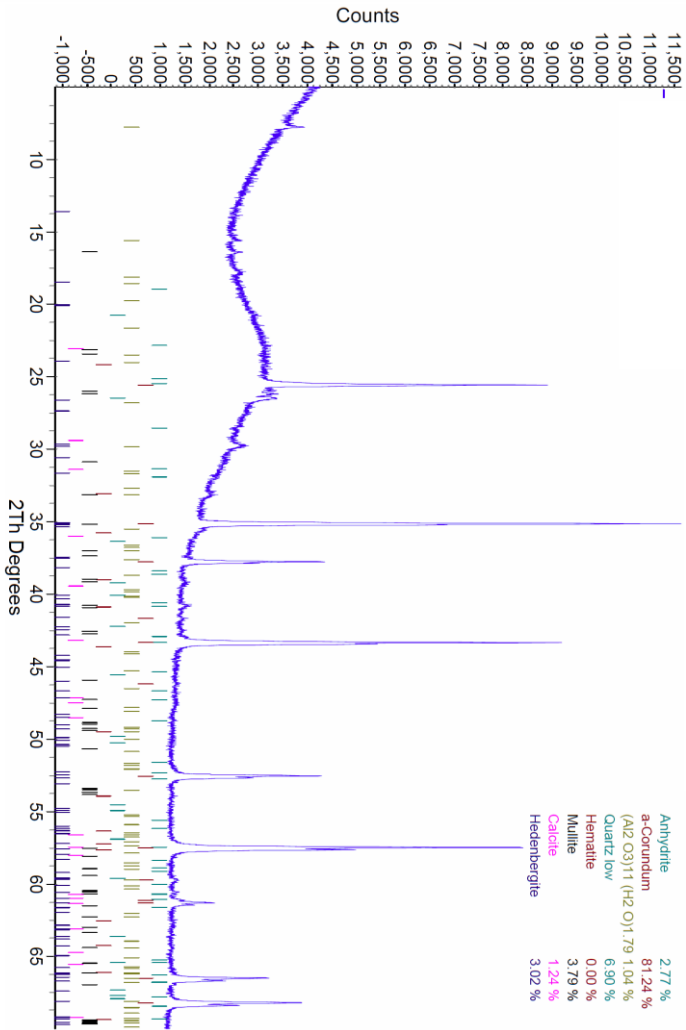
Röntgendiffraktogramm Q(CC)



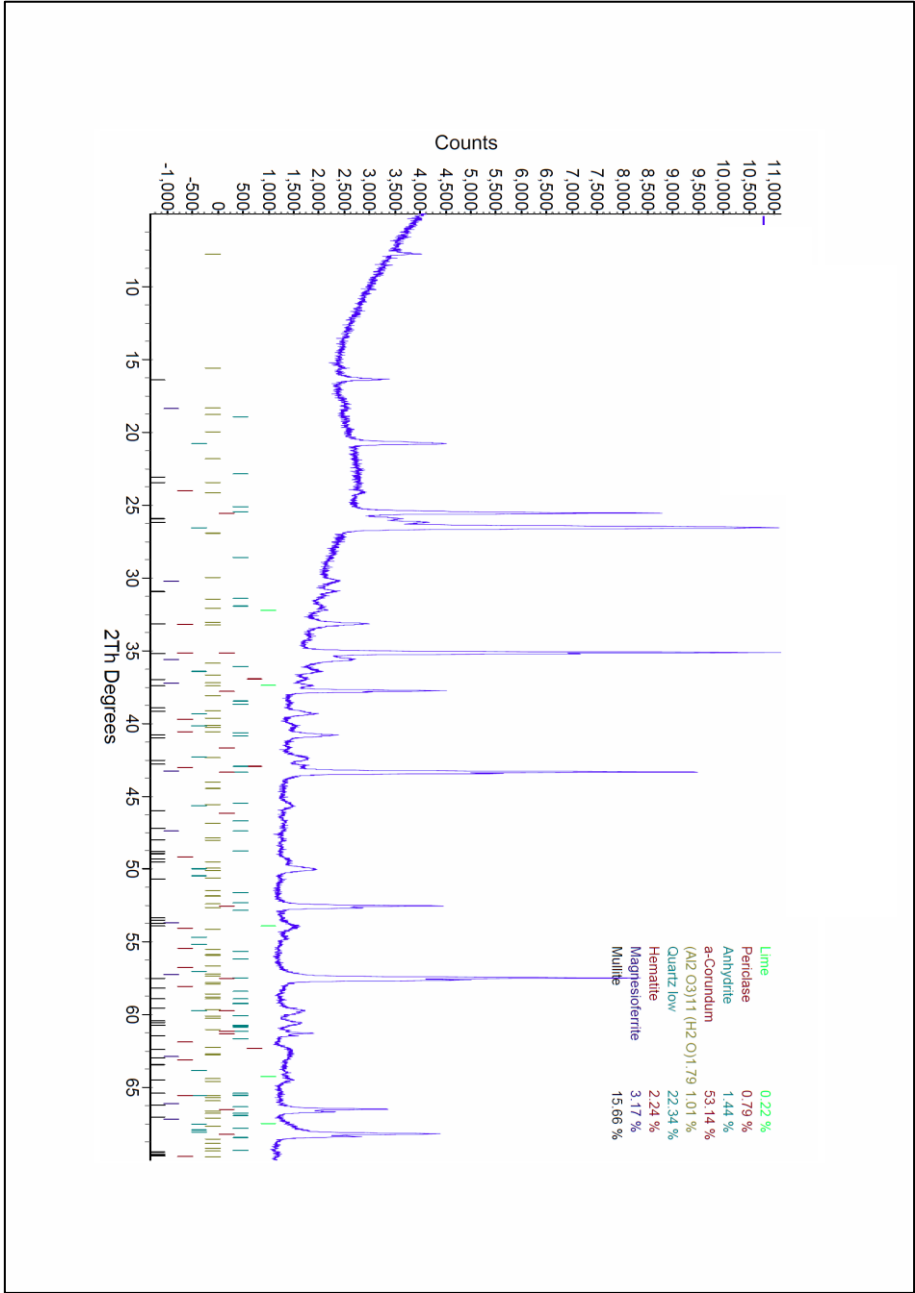
Röntgendiffraktogramm V1



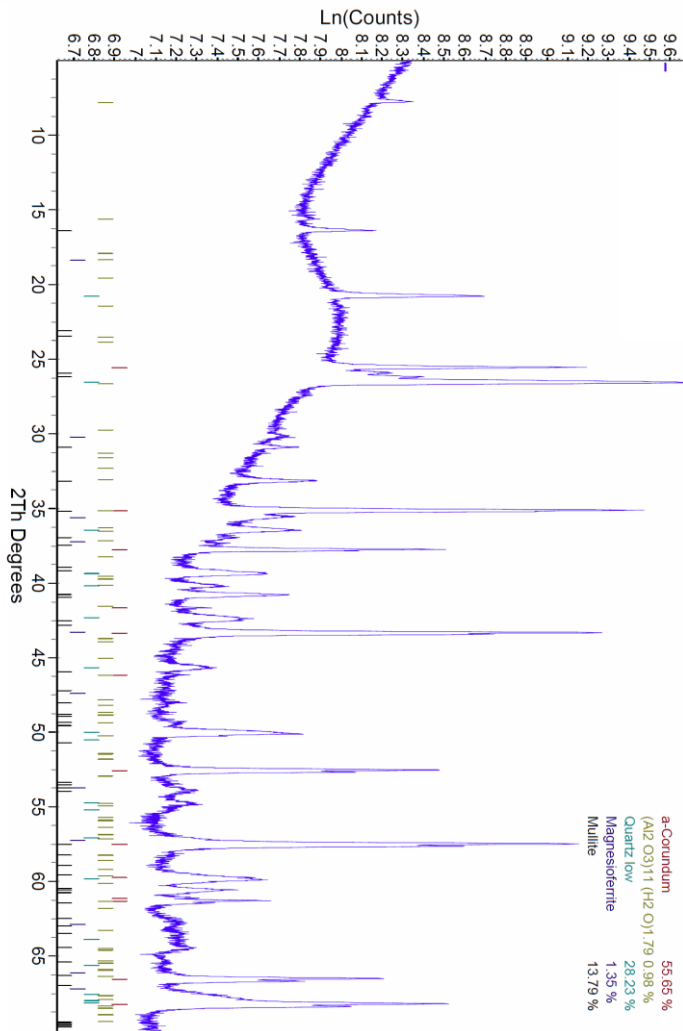
Röntgendiffraktogramm V4



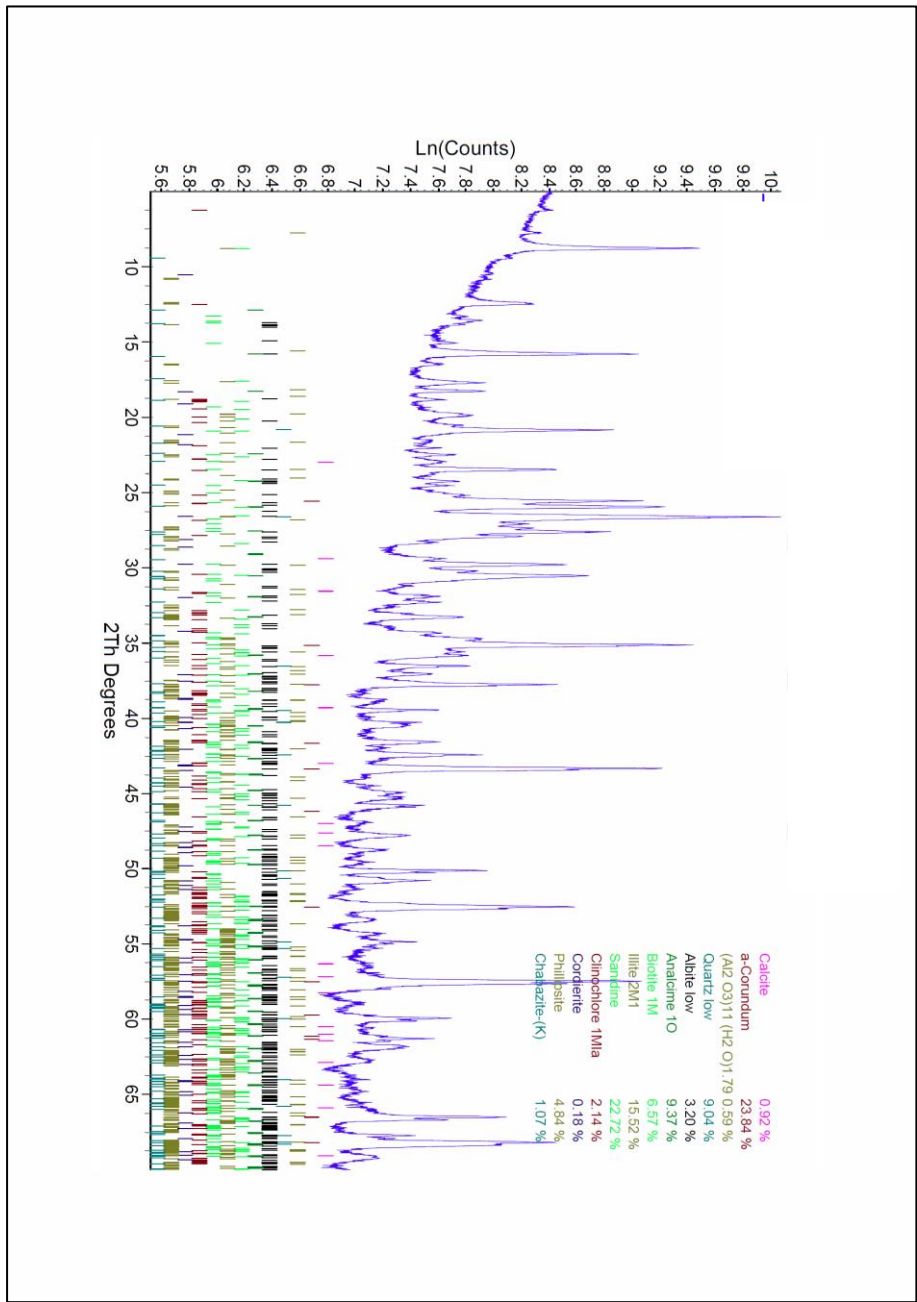
Röntgendiffraktogramm V3



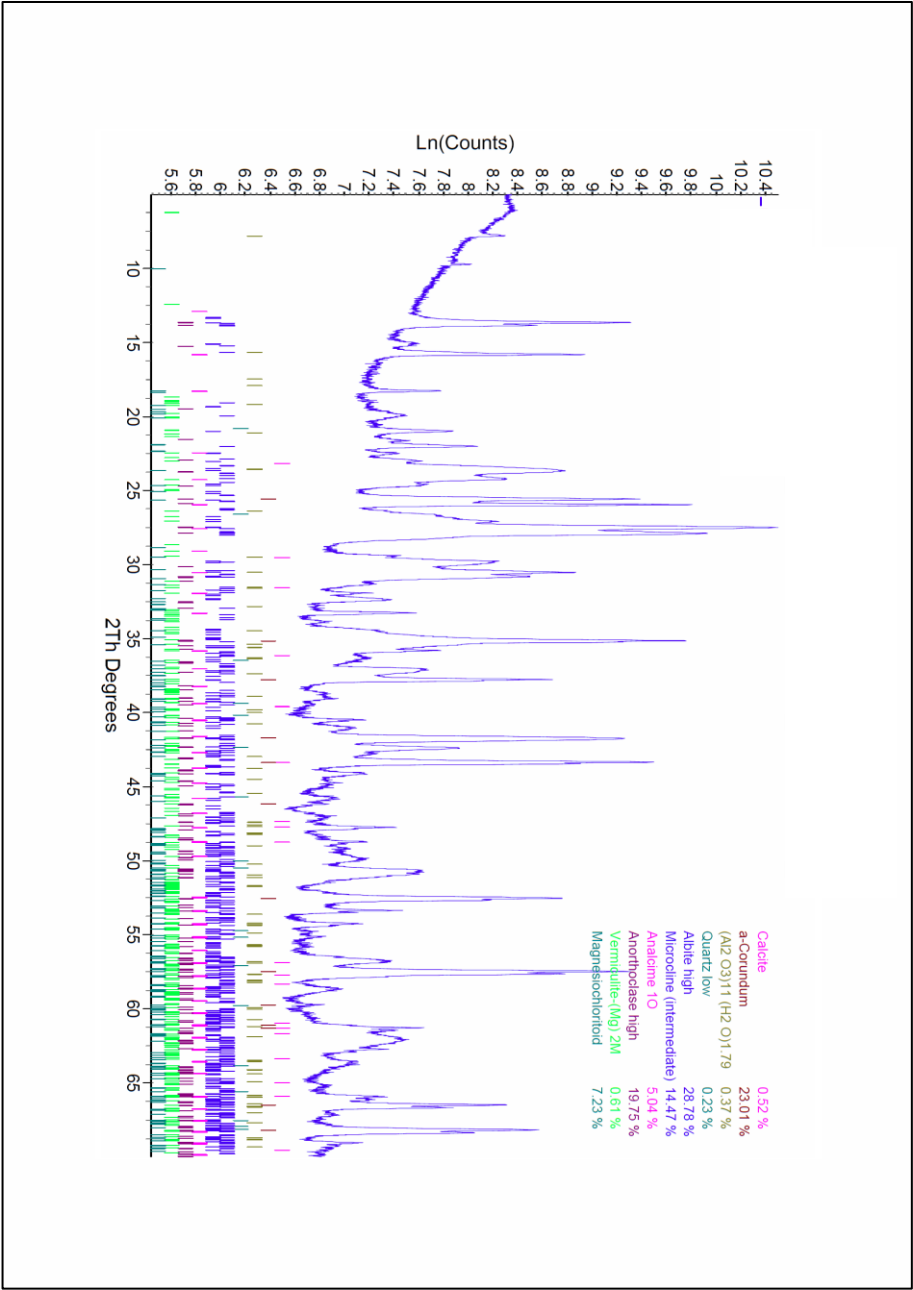
Röntgendiffraktogramm V2



Röntgendiffraktogramm P1

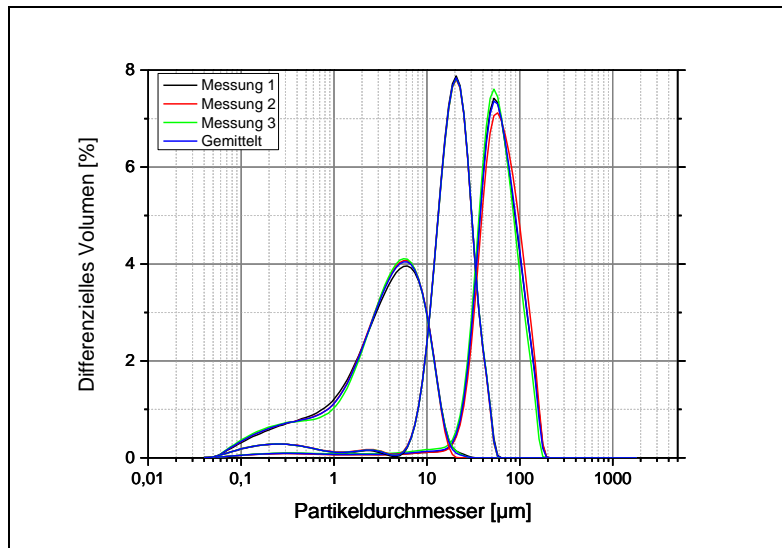


Röntgendiffraktogramm Q2

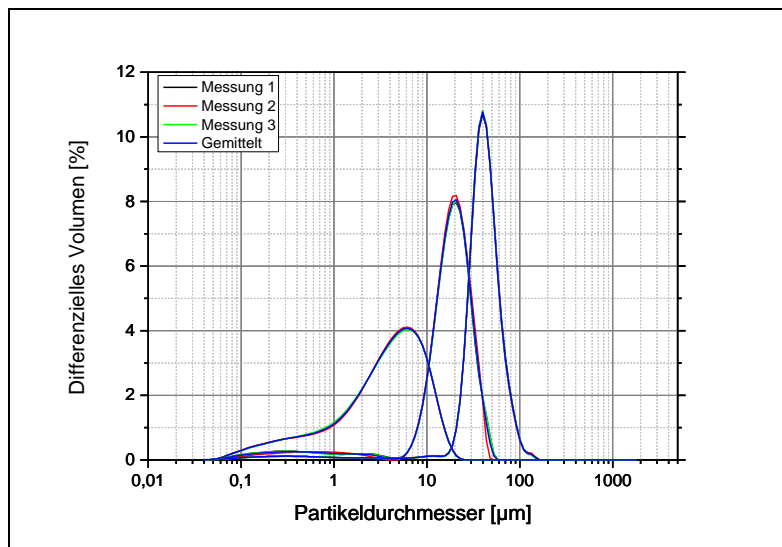


Korngrößenverteilungen der in Japan gesichteten Zemente

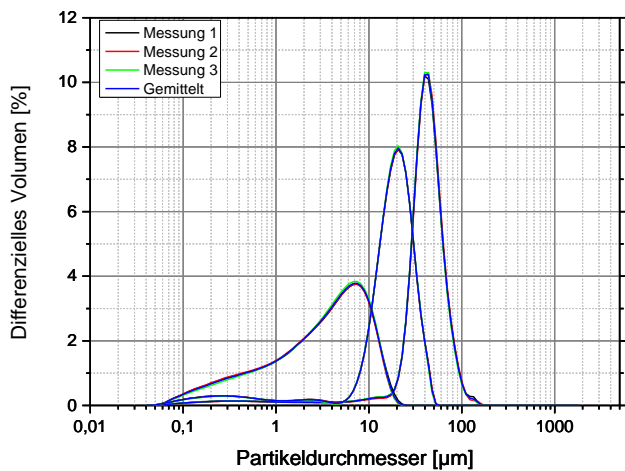
Zemente 2:



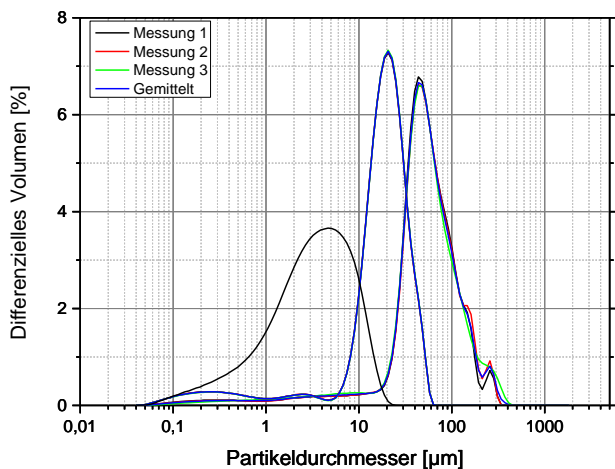
Zement 3:



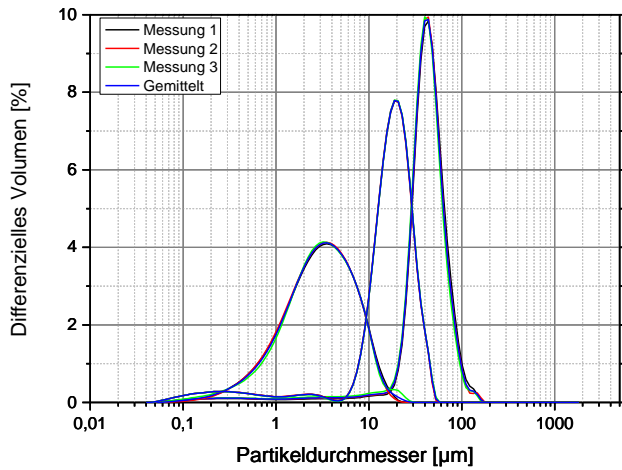
Zement 4:



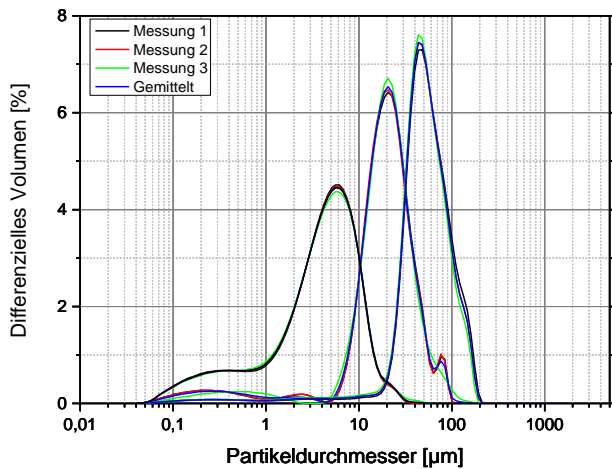
Zement 5:



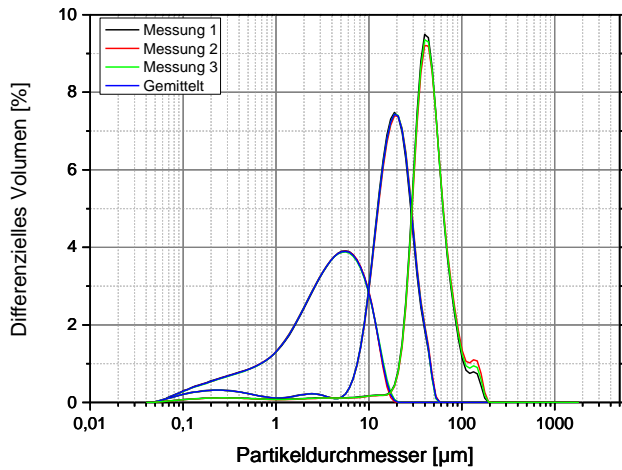
Zement 6:



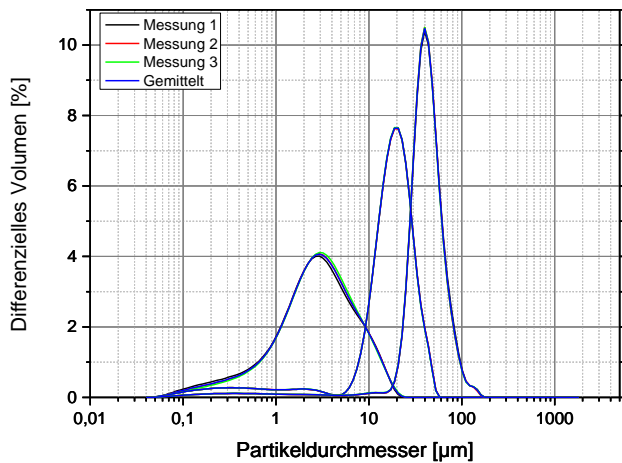
Zement 7:



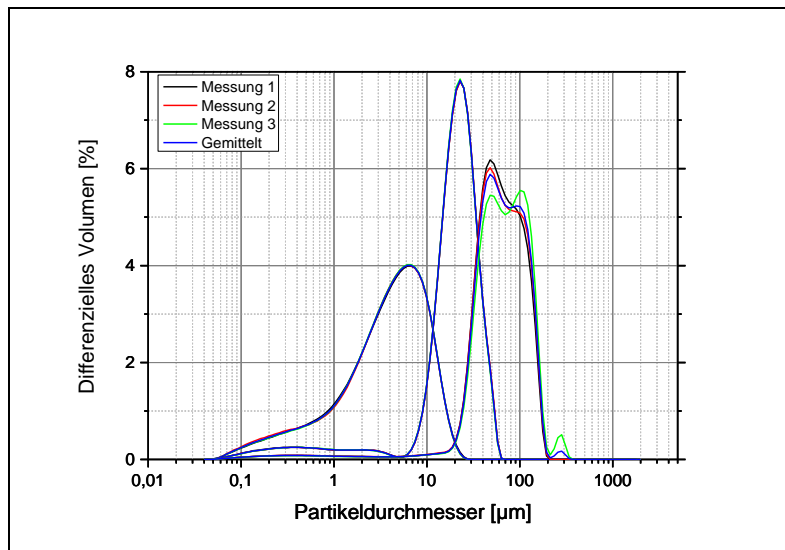
Zement 8:



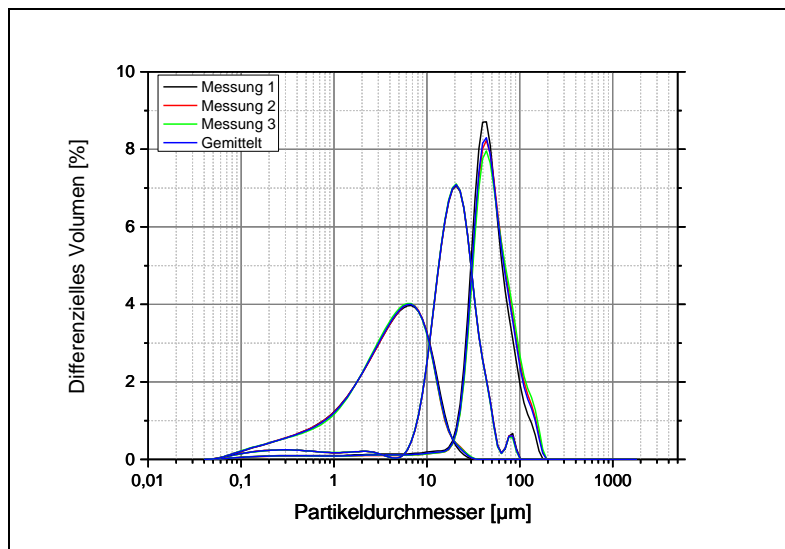
Zement 9:



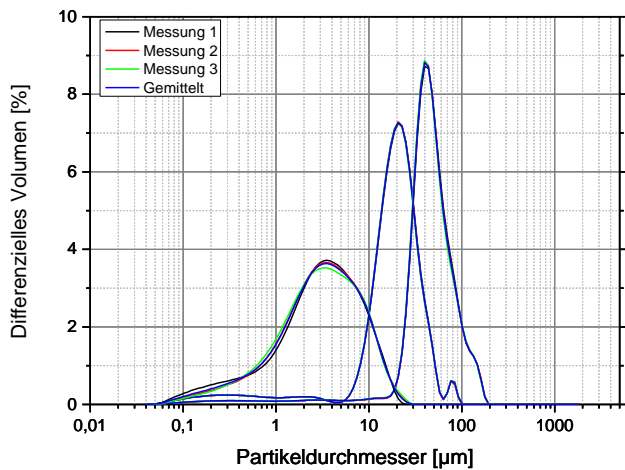
Zement 10:



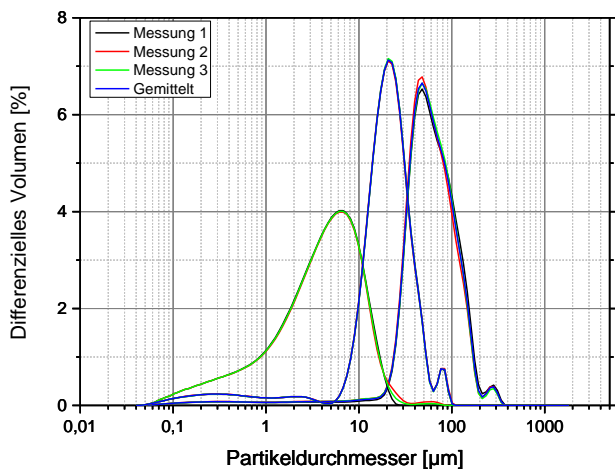
Zement 11:



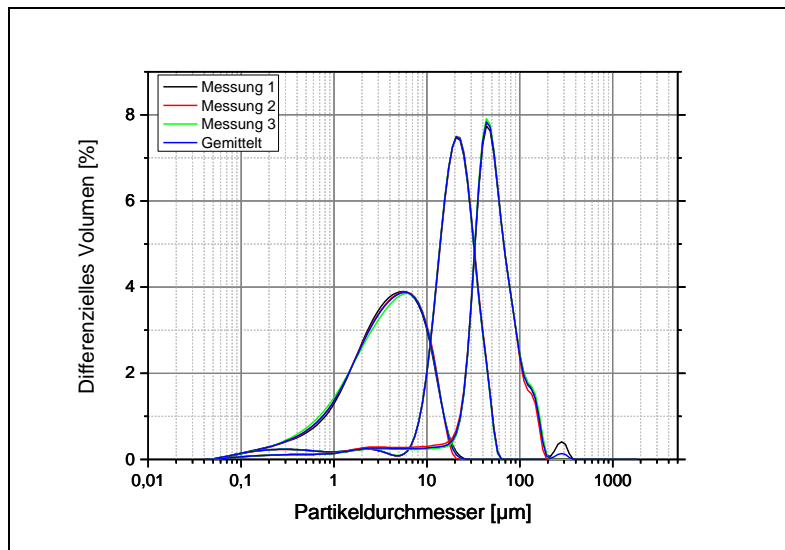
Zement 12:



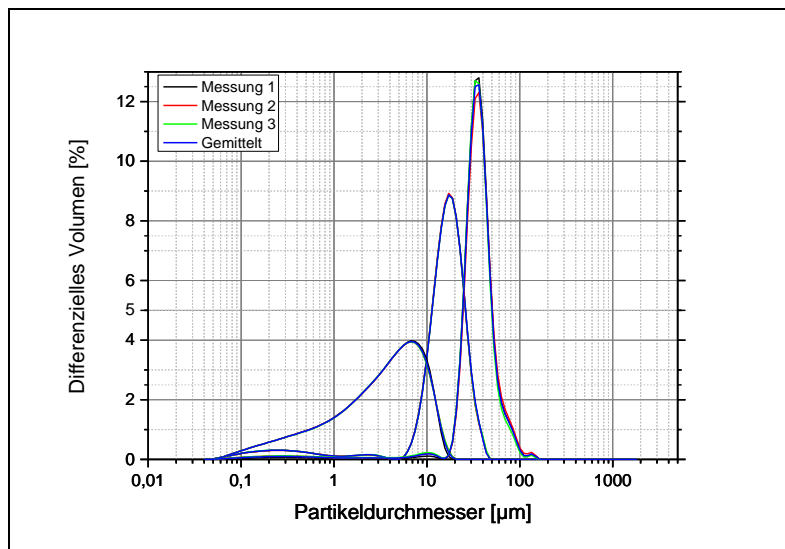
Zement 13:



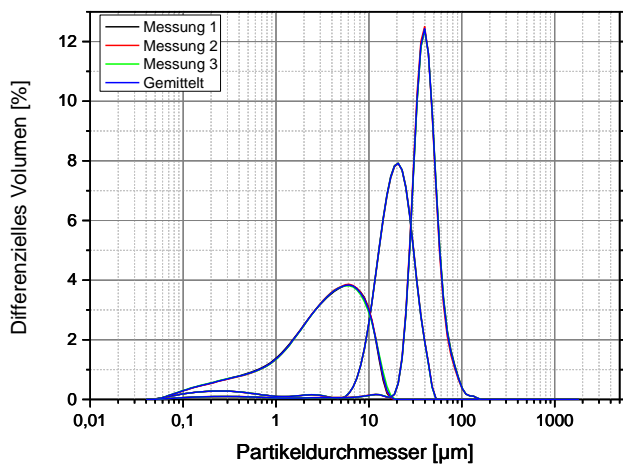
Zement 14:



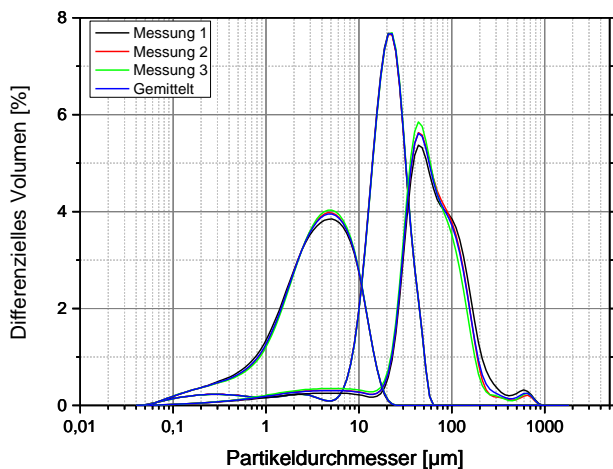
Zement 15:



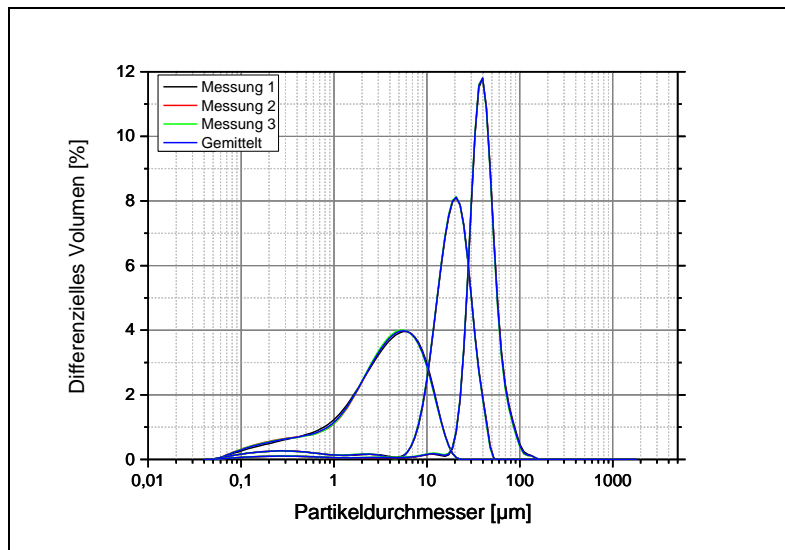
Zement 16:



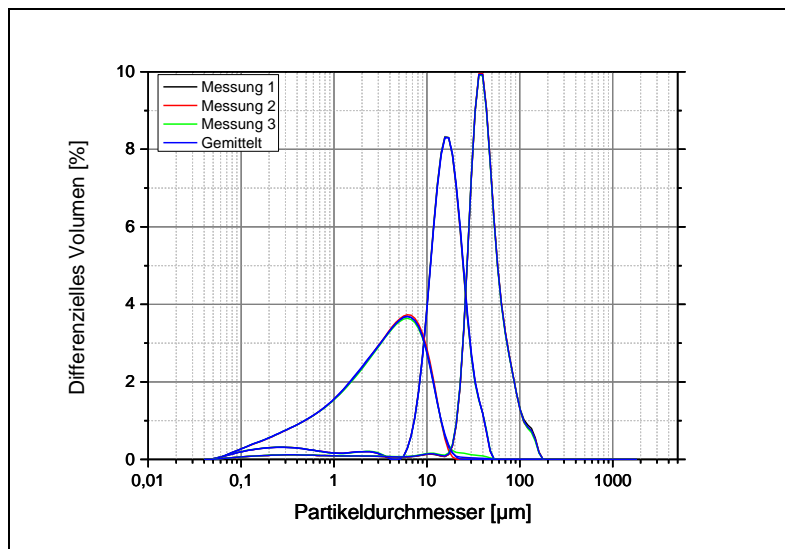
Zement 17:



Zement 18:



Zement 19:



Zement 20:

